

COUNTWAY LIBRARY



HC 52FQ Y

Hager - Fischer - Hartwich

Kommentar zum Arzneibuch

22 G. 218

BOSTON MEDICAL LIBRARY

PURCHASED FROM THE INCOME OF THE

OLIVER F. WADSWORTH FUND









# Kommentar

zum

# Arzneibuch für das Deutsche Reich,

Dritte Ausgabe,

(Pharmacopoea Germanica, editio III.).

Unter Zugrundelegung des den Nachtrag vom 20. Dezember 1894  
berücksichtigenden „Neudrucks“ des Arzneibuches.

---

Unter Mitwirkung von:

**Dr. Biechele**-Eichstätt; Fabrikant **Dr. G. Christ**-Berlin; **E. Dieterich**-Helfenberg;  
**Dr. E. Gildemeister**-Leipzig; Fabrikant **E. A. Lentz**-Berlin; **Dr. Prollius**-Parchim;  
**Dr. L. Schäfer**-New-York; **C. Scriba**-Darmstadt; **Konr. Zechlin**-Salzwedel

herausgegeben von

**H. Hager, B. Fischer und C. Hartwich.**

---

**Zweite Auflage.**

*Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten.*

**In zwei Bänden.**

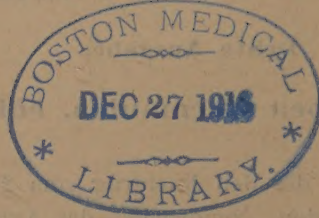
**Erster Band.**



**Berlin.**

Verlag von Julius Springer.

1895.



14049 Had .HO 2 v

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

MICROFILMED  
AT HARVARD



# Bekanntmachungen,

betreffend

## das Arzneibuch für das Deutsche Reich.

---

Der Bundesrath hat in der Sitzung vom 12. Juni 1890 beschlossen, dass das

Arzneibuch für das Deutsche Reich, dritte Ausgabe (*Pharmacopoea Germanica, editio III*),

vom 1. Januar 1891 ab an Stelle der zur Zeit in Geltung befindlichen *Pharmacopoea Germanica, editio altera*, treten soll.

Dies wird hierdurch mit dem Bemerken zur öffentlichen Kenntniss gebracht, dass das Arzneibuch in R. v. Decker's Verlag (G. Schenck) zu Berlin erscheinen und im Wege des Buchhandels zum Ladenpreise von 2 M. für ein brochirtes und von 2 M. 30 Pf. für ein gebundenes Exemplar zu beziehen sein wird.

Berlin, den 17. Juni 1890.

**Der Reichskanzler.**

In Vertretung:

gez. **von Boetticher.**

---

Der Bundesrath hat in der Sitzung vom 20. Dezember 1894 einen Nachtrag zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, dritte Ausgabe, mit der Massgabe genehmigt, dass die neuen Vorschriften am 1. April 1895 in Wirksamkeit treten sollen.

Dies wird hierdurch mit dem Bemerken zur öffentlichen Kenntniss gebracht, dass der Nachtrag sowie ein unter Berücksichtigung der aus dem Nachtrage sich ergebenden Textänderungen hergestellter Neudruck der dritten Ausgabe des Arzneibuches in R. von Decker's Verlag (G. Schenck) zu Berlin erscheinen und im Wege des Buchhandels zu beziehen sein werden. Der Ladenpreis beträgt 50 Pfennig für ein Exemplar des Nachtrags, 2 M. für ein geheftetes und 2 M. 80 Pf. für ein gebundenes Exemplar des Neudruckes.

Berlin, den 7. Januar 1895.

**Der Reichskanzler.**

In Vertretung:

gez. **von Boetticher.**

# Vorrede

## zum Arzneibuch für das Deutsche Reich.

Dritte Ausgabe.

Im Anschluss an eine bei den Berathungen über die zweite Ausgabe der deutschen Pharmakopöe gegebene Anregung hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 17. Februar 1887 beschlossen:

1. In Verbindung mit dem Kaiserlichen Gesundheitsamte wird eine ständige Kommission errichtet, welcher die Aufgabe obliegt, die Beschlüsse des Bundesrathes über periodisch herbeizuführende Berichtigungen und Ergänzungen der Pharmakopöe vorzubereiten. Die Kommission hat zu diesem Behufe das einschlägige Material zu sammeln, zu sichten und zu prüfen, sowie in Zwischenräumen von etwa zwei Jahren ihre bestimmt formulirten Anträge auf Berichtigung und Ergänzung der Pharmakopöe dem Reichskanzler zur weiteren Veranlassung zu unterbreiten.
2. Den Vorsitz in der Kommission führt der Direktor des Gesundheitsamtes, welchem auch die Leitung der laufenden Geschäfte obliegt. Die Bureauarbeiten werden im Gesundheitsamte ausgeführt.
3. Die Kommission besteht ausser dem Vorsitzenden aus denjenigen ausserordentlichen Mitgliedern des Gesundheitsamtes, welche eine Stellung in der obersten Medizinal-Verwaltungsbehörde eines Bundesstaates einnehmen, und aus weiteren Mitgliedern, welche vom Reichskanzler ernannt werden. Die Zahl der letzteren ist vorläufig nicht über 12 zu bemessen. Die Mitglieder erhalten Reisekosten und Tagegelder für die durch die Sitzungen der Kommission bedingte Abwesenheit von ihrem Wohnorte. Die Gewährung einer besonderen Vergütung für erhebliche Arbeitsleistung, sowie für die den Mitgliedern durch experimentelle oder litterarische Arbeiten etwa erwachsenden baaren Auslagen bleibt vorbehalten.
4. Die durch die Errichtung der Kommission bedingten Kosten werden aus den Fonds des Gesundheitsamtes bestritten.

In Ausführung dieses Beschlusses hat der Reichskanzler 12 Vertreter der klinischen und praktischen Medizin, der Pharmakologie, der Pharmakognosie und der angewandten Chemie und Pharmacie zu Mitgliedern der ständigen Kommission zur Bearbeitung der Pharmakopöe — zunächst bis zum Ablaufe des Jahres 1891 — ernannt. Zum Vorsitzenden wurde der Direktor des Kaiserlichen Gesundheitsamtes bestimmt; ausserdem gehören der Kommission in Gemässheit des Bundesrathsbeschlusses 8 ausserordentliche Mitglieder des Gesundheitsamtes an, welche in der obersten Medizinal-Verwaltungsbehörde eines Bundesstaates eine Stellung einnehmen.



Behufs Regelung des Geschäftsganges innerhalb der Kommission ist seitens des Reichskanzlers am 29. September 1887 eine Geschäftsordnung erlassen worden.

Es war zunächst Aufgabe der nunmehr gebildeten Kommission, das einschlägige Material zu sammeln und für ihre Berathungen zu sichten und zu prüfen. Zu dem Behufe erliess der Vorsitzende der Kommission im November 1887 eine öffentliche Bekanntmachung, in welcher alle für die Angelegenheit sich interessirenden Fachmänner ersucht wurden, durch Mittheilung ihrer Erfahrungen auf den in Rede stehenden Gebieten die Arbeiten der Kommission fördern zu helfen und bezügliche Beobachtungen und Vorschläge einzusenden. Die Sammlung und Ordnung der daraufhin eingehenden Zuschriften erfolgte im Kaiserlichen Gesundheitsamte, während daselbst gleichzeitig Auszüge aus den seit Erlass der zweiten Ausgabe der Pharmakopöe erschienenen Fachwerken und Zeitschriften, soweit sie Aenderungs- und Ergänzungsvorschläge zur Pharmakopöe betrafen, gefertigt und übersichtlich zusammengestellt wurden.

Ende Juni des Jahres 1888 waren die Vorbereitungen soweit gediehen, dass mit der Vertheilung des angewachsenen Arbeitsmaterials unter die Mitglieder des Ausschusses, welcher aus den der Kommission angehörenden Apothekern, Chemikern und Pharmakognosten gebildet war, nach näherer Vorschrift der Geschäftsordnung begonnen werden konnte. Es wurden zunächst die gesammelten Vermerke zu den bisher in der Pharmakopöe enthaltenen Mitteln, für welche Abänderungs-, Streichungs- oder Ergänzungsvorschläge eingegangen waren, an die Ausschussmitglieder mit dem Ersuchen um Neubearbeitung vertheilt. Bezüglich aller derjenigen Arzneimittel aber, deren Neuaufnahme in die Pharmakopöe angeregt worden war, wurde, da deren Zahl sich auf nicht weniger als 1240 belief, zuvörderst eine Umfrage bei den dem Ausschusse nicht angehörigen (ärztlichen) Mitgliedern der Kommission veranstaltet, mit dem Ersuchen um Bezeichnung derjenigen, welche zur Aufnahme und demgemäss zur Bearbeitung zu empfehlen seien.

Wie zu erwarten, fand die überwiegende Mehrzahl der 1240 neu in Vorschlag gebrachten Mittel bei keinem oder doch nur bei einzelnen der betreffenden Kommissionsmitglieder Befürwortung. Diejenigen in der bisherigen Pharmakopöe nicht enthaltenen Mittel (91), für deren Aufnahme sich eine grössere Anzahl jener Fachmänner ausgesprochen hatte, wurden zur Bearbeitung unter die Ausschussmitglieder vertheilt, ohne dadurch den Beschlüssen der Kommission wegen Aufnahme weiterer Mittel vorzugreifen.

Die hiernach formulirten Entwürfe wurden den übrigen Kommissionsmitgliedern, sowie einigen weiteren ausserordentlichen Mitgliedern des Kaiserlichen Gesundheitsamtes zur Kenntnissnahme und Beifügung etwaiger Bemerkungen übersandt.



Nachdem so ein genügend durchgearbeitetes Material fertiggestellt worden war, wurde der Ausschuss der ständigen Pharmakopöekommission zusammenberufen. In der Zeit vom 12. bis 19. Juni 1889 gelang es dem Ausschusse, eine Einigung bezüglich der Vorschriften, welche hinsichtlich der umgearbeiteten oder neu bearbeiteten Artikel zur Aufnahme in die Pharmakopöe vorzuschlagen waren, zu erzielen, auch wurden Berathungen betreffs der Reagentientabelle und Durchführung gleichmässiger chemischer Prüfungen gepflogen. Eingehende Erwägungen fanden besonders darüber statt, bei welchen Mitteln eine Prüfung auf Arsen- und auf Eisengehalt erforderlich, beziehungsweise entbehrlich sei. Im Ganzen wurde die Zahl solcher Prüfungen vermehrt und, soweit thunlich, immer ein und dasselbe Prüfungsverfahren zur Anwendung empfohlen.

Die von dem Ausschusse befürworteten Aenderungen waren so zahlreich und eingreifend, dass sich die Nothwendigkeit ergab, von der Herausgabe eines Nachtrages zu der zweiten Ausgabe der Pharmakopöe abzusehen, vielmehr eine neue, dritte Gesamtausgabe zu veranstalten. Demgemäss wurde auf Grund der Berathungen des Ausschusses im Kaiserlichen Gesundheitsamte ein Entwurf zu einer neuen Ausgabe der Pharmakopöe ausgearbeitet.

In der Zeit vom 11. bis 19. Oktober 1889 trat die Gesamtkommission, deren Angehörige über die Arbeiten der Ausschussmitglieder im Laufenden erhalten waren, zusammen, um eine Entscheidung über die dem Bundesrath zu machenden Vorschläge zu treffen. Den Berathungen der Gesamtkommission wohnten ordentliche Mitglieder des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, sowie zwei Kommissare der Königlich preussischen Militärverwaltung und, behufs Vertretung besonderer Interessen der Thierheilkunde, ein Lehrer der thierärztlichen Hochschule zu Berlin als Kommissar des Königlich preussischen Ministers für Landwirthschaft, Domänen und Forsten bei. Zu gleichem Zwecke hatte das thierärztliche ordentliche Mitglied des Kaiserlichen Gesundheitsamtes bereits vorher an den Verhandlungen theilgenommen, auch waren den dem Veterinärwesen nahe stehenden, ausserordentlichen Mitgliedern des Gesundheitsamtes die Vorarbeiten zugänglich gemacht worden.

Hinsichtlich der für das neue Arzneibuch zu wählenden Sprache hat weiterhin der Bundesrath am 21. November 1889 beschlossen, dass die Pharmakopöe in deutscher Sprache abzufassen sei, dass jedoch die Ueberschriften der einzelnen Artikel wie bisher in lateinischer Sprache weiter zu führen, und die deutschen Bezeichnungen daneben zu setzen seien.

Zufolge Bundesrathsbeschlusses vom 12. Juni 1890 ist das neue Arzneibuch vom 1. Januar 1891 ab an die Stelle der II. Auflage der *Pharmacopoea Germanica* getreten.



Auf Grund der bei den Berathungen über das Arzneibuch gesammelten Erfahrungen wurde unterm 9. März 1891 eine neue Geschäftsordnung für die ständige Kommission zur Bearbeitung des Arzneibuchs erlassen. Dadurch wurde dem bisher bereits bestandenen pharmaceutischen Ausschusse ein ärztlicher Ausschuss behufs Vorberathung medizinischer Fragen zur Seite gestellt. Weiterhin trat vom Jahre 1892 ab eine Vermehrung der besonders ernannten Mitglieder der ständigen Kommission ein, indem zwei Vertreter der pharmaceutischen Grossindustrie und ein Vertreter der Thierheilkunde und Thierheilmittellehre hinzugezogen wurden.

Bereits im Jahre 1891 wurden die Arbeiten zu einer Berichtigung und Ergänzung des Arzneibuchs gemäss dem Bundesrathsbeschlusse vom 17. Februar 1887 begonnen. Der ärztliche Ausschuss versammelte sich am 23. Oktober und traf auf Grund eingehender, im Gesundheitsamte ausgeführter Vorarbeiten eine Auswahl unter denjenigen, seit den letzten Kommissionsberathungen in der Litteratur oder sonst besprochenen Mitteln, welche bis dahin dem amtlichen Arzneischatze nicht einverleibt waren. Die Mitglieder des pharmaceutischen Ausschusses unterzogen von ihrem Standpunkte aus diese Mittel einer Prüfung im Einzelnen und würdigten ausserdem die im Gesundheitsamte zusammengestellten Kritiken der im Arzneibuche bereits aufgenommenen Artikel. Nachdem weiterhin die Arbeiten der Referenten und Korreferenten sämmtlichen Mitgliedern der Kommission zugänglich gemacht worden waren, trat der pharmaceutische Ausschuss am 16. Oktober, sowie unmittelbar darauf am 19. Oktober 1893 die Hauptkommission zusammen.

Die Ergebnisse dieser Berathungen wurden dem Bundesrathe vorgelegt. Der letztere hat auf Grund derselben am 20. Dezember 1894 einen „Nachtrag zum Arzneibuch für das Deutsche Reich (dritte Ausgabe)“ genehmigt. Durch den Nachtrag sind neu aufgenommen die Artikel:

<i>Acidum camphoricum.</i>	<i>Liquor Cresoli saponatus.</i>
<i>Acidum hydrobromicum.</i>	<i>Lithium salicylicum.</i>
<i>Aqua cresolica.</i>	<i>Pastilli Hydrargyri bichlorati.</i>
<i>Bismutum subsalicylicum.</i>	<i>Pilulae Kreosoti.</i>
<i>Cereoli.</i>	<i>Theobrominum natrio-salicylicum.</i>
<i>Coffeinum natrio-benzoicum.</i>	<i>Tinctura Aloës.</i>
<i>Cresolum crudum.</i>	<i>Unguentum Cantharidum pro usu veterinario.</i>
<i>Formaldehydum solutum.</i>	

Verändert sind die Artikel:

<i>Acetum pyrolignosum rectificatum.</i>	<i>Aqua Amygdalarum amararum.</i>
<i>Acidum benzoicum.</i>	<i>Balsamum Copaivae.</i>
<i>Acidum carbolicum liquefactum.</i>	<i>Cortex Frangulae.</i>
<i>Acidum citricum.</i>	<i>Extracta fluida.</i>
<i>Acidum tannicum.</i>	<i>Extractum Condurango fluidum.</i>
<i>Adeps suillus.</i>	<i>Extractum Frangulae fluidum.</i>
<i>Aether bromatus.</i>	<i>Extractum Hydrastis fluidum.</i>

*Ferrum carbonicum saccharatum.**Ferrum citricum oxydatum.**Ferrum oxydatum saccharatum.**Ferrum pulveratum.**Ferrum reductum.**Ferrum sulfuricum siccum.**Glycerinum.**Hyoscinum hydrobromicum.**Jodum.**Liquor Ferri acetici.**Liquor Kalii arsenicosi.**Pilulae.**Pilulae aloeticae ferratae.**Sebum ovile.**Sulfonatum.**Vinum.**Vinum Pepsini.*

Ausserdem haben die Anlagen des Arzneibuchs einige mit den Erweiterungen und Verbesserungen des Textes selbst zusammenhängende Aenderungen erfahren.

Bei den Berathungen der Kommission sind folgende besondere Gesichtspunkte als massgebend angesehen worden.

Soweit angängig, sollte die Beschreibung der bisher gebräuchlichen Mittel, namentlich der Rohdrogen, sich an diejenige in der zweiten Ausgabe der Pharmakopöe anlehnen. Von Beifügung der Autornamen zu den Namen der Pflanzen und Thiere wurde auch fernerhin abgesehen.

Um eine Einheitlichkeit in der Art der Besprechung der einzelnen Mittel herbeizuführen, sollten stets nacheinander 1. die äusseren Merkmale und Kennzeichen beschrieben, 2. die Anforderungen an die Beschaffenheit und Reinheit der Körper aufgezählt werden; Vorschriften zur Darstellung sollten nur bei denjenigen Mitteln vorangeschickt werden, welche entweder in den Apotheken selbst bereitet zu werden pflegen, oder für welche die Innehaltung der gewählten Bereitungsvorschrift die Vorbedingung für die Herstellung des Mittels in der gewünschten Beschaffenheit bildet.

Formeln wurden den chemischen Verbindungen ebensowenig wie bisher beigelegt, auch wurde von der Aufstellung einer Atomgewichtstabelle Abstand genommen.

Ausser den amtlich eingeführten lateinischen und deutschen Benennungen jedes Mittels sind andere Namen grundsätzlich nicht in die Ueberschriften der einzelnen Mittel aufgenommen, jedoch wurde die Neuaufstellung und Beifügung eines möglichst umfassenden, alphabetisch geordneten Verzeichnisses der neben den amtlichen sonst noch gebräuchlichen Namen für erforderlich erachtet.

Die Löslichkeitsverhältnisse der in Wasser, Weingeist und Aether löslichen Mittel sind in ausreichender Vollständigkeit bereits in den Beschreibungen der Mittel angegeben; von der Beifügung einer besonderen Löslichkeitstabelle ist daher abgesehen worden.

Die Liste der Reagentien aus der zweiten Ausgabe hat eine Umarbeitung und Vervollständigung erfahren. Sie enthält in ihrer neuen Gestalt besonders Flüssigkeiten und Lösungen, welche zur Feststellung



und Prüfung der Arzneimittel Verwendung finden; feste, den gleichen Zwecken dienende Stoffe sind nur insoweit aufgenommen, als sie sich im Arzneibuche selbst nicht bereits befinden.

Von der Aufstellung eines besonderen Verzeichnisses der Lösungen zu volumetrischen Prüfungen ist Abstand genommen, da diese ebenfalls nur als Reagentien aufzufassen sind, und in Folge dessen auch mit zu den qualitativen Prüfungen Verwendung finden. Die volumetrischen Lösungen beziehen sich auf  $+ 15$  Grad.

Wie schon in der zweiten, so ist auch in der neuen Ausgabe des Arzneibuches von der Gewichtsanalyse thunlichst abgegangen, und die Massanalyse möglichst allgemein durchgeführt worden.

Die Veränderungen des spezifischen Gewichtes einiger Flüssigkeiten sind für die Wärmegrade von  $+ 12$  bis  $25$  Grad in einer besonderen Uebersicht zusammengestellt worden.

Mit den Vorschriften über Aufbewahrung der Mittel (Tabelle B und C), sowie über Lichtabschluss ist im Allgemeinen über die Grenzen der zweiten Ausgabe nicht hinausgegangen worden. Das eigene Interesse des Apothekers muss indess dazu führen, durch zweckentsprechende Aufbewahrung und allgemeinere Anwendung des Lichtschutzes solche Veränderungen der Mittel zu verhindern, welche dieselben bei den amtlichen Besichtigungen als vorschriftswidrig erkennen lassen.

Die Bemühungen, Fremdwörter durch deutsche Ausdrücke zu ersetzen, sind begreiflicherweise nicht immer erfolgreich gewesen, da es vor Allem darauf ankam, Missverständnisse, welche bei einer Verdeutschung eingebürgerter, wissenschaftlicher Fremdwörter leicht unterlaufen können, sicher zu verhüten.

Für die Schreibweise des neuen Arzneibuches ist die in der Gesetzesprache des Reiches zur Zeit übliche Rechtschreibung im Allgemeinen zum Vorbilde genommen worden.

Zur weiteren Beachtung diene Folgendes:

1. Wo von Theilen die Rede ist, sind Gewichtstheile gemeint, wenn im Einzelfalle etwas anderes nicht ausdrücklich bestimmt ist.
2. Bei der Angabe der Lösungsverhältnisse bedeuten die Ausdrücke  $1=10$ ,  $1=20$  u. s. w., dass ein Theil Substanz in neun, bezüglich neunzehn Theilen Flüssigkeit u. s. w. zu lösen ist.
3. Unter Lösungen sind, soweit etwas anderes nicht ausdrücklich vorgeschrieben oder aus dem Zusammenhange zu entnehmen ist, wässrige Lösungen zu verstehen.
4. Die Lösungen von Reagentien entsprechen, wenn ein besonderes Lösungsverhältniss nicht angegeben ist, den in dem Reagentien-Verzeichnisse vorgeschriebenen Lösungen. Andererseits sollen die Stoffe, welche zur Herstellung der in letzterem Verzeichnisse

genannten Lösungen verwendet werden, sowie die einfachen flüssigen oder trockenen Reagentien den im Arzneibuche enthaltenen Vorschriften entsprechen. Sind besondere Vorschriften nicht gegeben, so müssen die benutzten Stoffe rein sein.

5. Unter Wasser ist stets, auch bei den Aufgüssen und Abkochungen, destillirtes Wasser zu verstehen.
6. Bei den Wärmeangaben ist überall das 100theilige Thermometer zur Grundlage genommen worden.
7. Sind bei den Prüfungen besondere Wärmegrade nicht angegeben, so ist eine Wärme von 15 Grad gemeint. Auch die volumetrischen Lösungen sind bei dieser Wärme zu bereiten und zu verwenden.
8. Die qualitativen Untersuchungen sollen in der Regel in Probirrohren von ungefähr 20 mm Weite, und zwar, soweit im Einzelfalle nicht anders bestimmt ist, mit 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit ausgeführt werden.
9. Das Mass der Zerkleinerung ist in der Weise festgestellt, dass  
grob zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 4 mm Maschenweite (Nr. 1),  
mittelfein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 3 mm Maschenweite (Nr. 2),  
fein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 2 mm Maschenweite (Nr. 3),  
grobe Pulver mittels eines Siebes, welches 10 Maschen auf 1 cm Länge zeigt (Nr. 4),  
mittelfeine Pulver mit einem solchen von 26 Maschen auf 1 cm (Nr. 5),  
feine Pulver mit einem solchen von 43 Maschen auf 1 cm (Nr. 6) fertiggestellt sein müssen.

Die nach Massgabe der Siebe Nr. 1 bis einschliesslich Nr. 4 zerkleinerten Mittel sind von den beim Zerkleinern entstandenen feineren Theilen zu befreien.

10. Zur Bereitung pharmaceutischer Präparate sind die Pflanzentheile im getrockneten Zustande zu verwenden, sofern das Gegentheil nicht ausdrücklich vorgeschrieben ist.
  11. Bei Anfertigung von Extrakten, Theegemischen, Salben, Tinkturen u. s. w. sind die in den betreffenden allgemeinen Artikeln enthaltenen Vorschriften zu beachten.
  12. Das Maceriren geschehe bei 15 bis 20 Grad, das Digeriren bei 35 bis 40 Grad, in beiden Fällen unter wiederholtem Umrühren oder Bewegen der Gemische.
-



## Vorwort zur ersten Auflage.

---

Indem wir hiermit den Kommentar den Fachgenossen übergeben, sei es gestattet, in Kürze diejenigen Gesichtspunkte darzulegen, welche uns bei der Bearbeitung des Werkes und der Auswahl und Anordnung des Stoffes geleitet haben.

Als die in Aussicht genommene III. Auflage der Pharmacopoea Germanica, beziehungsweise das „Arzneibuch für das Deutsche Reich“ greifbare Gestalt anzunehmen begann, da vereinigten sich die Unterzeichneten zur gemeinsamen Herausgabe des vorliegenden Kommentares in der Erwägung, dass bei der hohen Entwicklung der Hilfsdisciplinen der pharmaceutischen Wissenschaft die Kraft eines Einzelnen nicht mehr hinreiche, um ein Werk zu schaffen, welches den heutigen Anforderungen entspräche und genüge.

Zunächst wurde in kollegialer Berathung ein Arbeitsplan festgestellt, zu dessen Ausführung eine Anzahl hervorragender Fachgenossen ihre Mitwirkung zusagte. Es war damals und auch später aus den beteiligten Kreisen der Wunsch geäußert worden, der zu erwartende Kommentar solle die vorhergegangenen Kommentare zur Pharmacopoea Germanica I. und II. von Hager an Umfang nicht nur nicht übertreffen, er solle vielmehr, wenn möglich, etwas weniger umfangreich werden. — Diese Anregungen sind von uns in reiflichste Erwägung gezogen worden; das Ergebniss unserer Berathungen war der Entschluss, thunlichste Kürze anzustreben, im Uebrigen aber an dem ursprünglichen, sorgsam erwogenen Arbeitsplane festzuhalten.

Die Besorgniss, unser Kommentar könne dem gewöhnlichen Schicksale der Bücher anheimfallen, d. h. von Auflage zu Auflage an Dickleibigkeit zunehmen und schliesslich nur zu einem schwer erschwinglichen Preise erhältlich sein, dürfte nunmehr, nach Vollendung des Werkes, wohl als unbegründet erkannt werden.

Es ist ferner überhaupt in Zweifel gezogen worden, ob Kommentare, welche über den Rahmen der einfachen Erklärung und Ergänzung des Textes hinausgehen, heute noch als zeitgemäss gelten können. Es wurde betont, dass der litterarische Bestand der Apotheken heute ein anderer

sei als vor Jahrzehnten, so dass in jeder Apotheke die Hilfsmittel vorhanden seien, sich über einen gegebenen Gegenstand auch anderweitig zu informiren. Indessen auch diese Aeusserung ist nicht im Stande gewesen, unsere Anschauungen über die Grundsätze, welche wir der Bearbeitung des Kommentares zu Grunde gelegt hatten, zu ändern; vielmehr sind wir der Ansicht geblieben, dass von dem Grundgedanken des Hager'schen Kommentares: Nicht nur den Text des Arzneibuches zu kommentiren, sondern von dem zu behandelnden Gegenstande ein möglichst vollständiges und getreues Bild, wenn auch bisweilen nur in den Umrissen, zu liefern, nicht abgewichen werden dürfe.

Bestimmend war für uns die Erwägung, dass jede Aufgabe von verschiedenen Beurtheilern naturgemäss in verschiedener Weise aufgefasst werden dürfte, und dass im vorliegenden Falle sich ein abschliessendes Urtheil doch erst abgeben lasse, wenn das Werk zum grösseren Theile oder gänzlich vollendet vorliegen würde. Zudem konnten wir bezüglich des bedingungslosen Vorhandenseins der litterarischen Hilfsmittel in den Apotheken einige Zweifel nicht unterdrücken, endlich aber hielten wir es nicht für überflüssig, gelegentlich eines so wichtigen Zeitabschnittes, wie ihn das Inkrafttreten des Deutschen Arzneibuches für die deutsche Pharmacie thatsächlich bedeutet, die Ergebnisse der Arbeiten auf dem Gebiete der Pharmacie und ihrer Hilfsdisciplinen zu einem einheitlichen Ganzen zusammenzufassen.

Aus diesen Gründen haben wir es als unsere Aufgabe betrachtet, das Material, welches den Fachgenossen in der praktischen Ausübung ihres Berufes täglich durch die Hände geht, denselben wissenschaftlich näher zu rücken. Wir wissen, dass wir bei diesen Bestrebungen die Zustimmung eines grossen Theiles unserer ausübenden Fachgenossen besitzen, ein Umstand, welcher für uns um so wichtiger ist, als unser Kommentar vorzüglich für die in der Berufsthätigkeit stehenden Fachgenossen verfasst wurde.

Sollten also diese mit uns in der Auffassung unserer Aufgabe übereinstimmen, so würden wir daraus den Schluss ziehen, im Allgemeinen das Richtige ziemlich getroffen zu haben. Sollten Einige abweichender Ansicht sein, so würden wir uns mit der Erfahrung bescheiden müssen, dass es schwer, ja unmöglich ist, Allen Alles recht zu machen.

Um nun kurz unseren Standpunkt im Einzelnen zu skizziren, so hat uns die Erreichung folgender Ziele vorgeschwebt:

Zunächst beabsichtigten wir, in sich abgeschlossene Bearbeitungen zu schaffen, geeignet, das Verständniss für die Angaben und Forderungen des Arzneibuches im Zusammenhange mit den in Frage kommenden wissenschaftlichen Disciplinen, nicht von denselben losgelöst, anzubahnen und zu ermöglichen. Hierzu erschienen zunächst kurze geschichtliche



Notizen erforderlich, deren Nutzen allerdings nur der über dem Gegenstande Stehende voll zu würdigen in der Lage ist. Ferner sollte jede Bearbeitung denjenigen wissenschaftlichen oder technischen Standpunkt wiedergeben, welcher sich für einen gegebenen Gegenstand bis zum Tage der Drucklegung herausgebildet hat. Unser Bestreben, den umfangreichen und vielgestaltigen Stoff durch logische Entwicklung, Unzweideutigkeit im Ausdruck unseren Lesern leichter assimilirbar zu machen, dürfte wohl kaum einen Widerspruch erfahren.

Soweit die chemischen Bearbeitungen in Betracht kommen, wurde als Grundsatz aufgestellt, nach Möglichkeit nur praktisch Durchgearbeitetes vorzulegen. Aus diesem Grunde wurde vorher jede Reaktion ausgeführt und nahezu jedes Präparat *ad hoc* dargestellt. Es können somit die Angaben des Kommentares einen hohen Grad von Zuverlässigkeit für sich in Anspruch nehmen. Bei dem Umfange der Bearbeitung der einzelnen Aufsätze glauben wir im Allgemeinen die richtige Mitte eingehalten und namentlich die unorganischen und organischen Themata ziemlich gleichmässig behandelt zu haben. Dass den Säuren ein etwas breiterer Raum zugestanden wurde, wie derselbe auch für die Basen in Aussicht genommen ist, geschah mit Vorbedacht, und zwar aus dem Grunde, weil Säuren und Basen nun einmal in der praktischen Pharmacie eine ganz besonders wichtige Rolle spielen.

Bezüglich der Drogen ist es unser Bestreben gewesen, den Fachgenossen die zahlreichen und schönen Ergebnisse der modernen pharmakognostischen Forschung in aller Kürze vorzulegen mit der Absicht, den Apotheker anzuregen, dass er den pflanzlichen und thierischen Arzneimitteln wieder etwas mehr Aufmerksamkeit zuwende, als dies in den beiden letzten Jahrzehnten der Fall war. Aus diesem Grunde haben wir auch der Mikroskopie der Drogen einen grösseren Raum zugestanden, als es bisher in Kommentaren üblich war. An vielen Stellen wird man bei aufmerksamem Studium finden, dass in der genauen Untersuchung der Drogen noch so manche Aufgabe ihrer Lösung harrt, einerseits um diejenigen Elemente aufzufinden, welche die medicinisch wirksamen Stoffe beherbergen, andererseits zu erforschen, wie man eine jede Droge auch im feinst zerkleinerten Zustande von anderen unterscheiden kann. Diesem Theile des Kommentars haben wir zahlreiche Abbildungen der Stammpflanzen des grössten Theiles der fremden Drogen und der mikroskopischen Details nach den besten und neuesten Werken beigegeben und glauben damit vielen der Fachgenossen einen Dienst erwiesen zu haben.

In der nämlichen Weise haben wir versucht, den galenischen Präparaten, sowie der Technik der Pharmacie zu ihrem Rechte zu verhelfen. Wenn es auch nicht möglich war, den diesbezüglichen Stoff

erschöpfend zu behandeln, so sind wir doch bemüht gewesen, „Jedem etwas zu bringen“.

Da, wo es uns nothwendig erschien, haben wir mit sachlicher Kritik nicht zurückgehalten. Wir hoffen, dass unsere kritischen Bemerkungen eine ebenso sachliche Beurtheilung erfahren werden. Jedenfalls waren wir bestrebt, jedes persönliche Moment auszuschneiden.

Selbstverständlich sind wir bereit, auf jede von anderer Seite an unserem Kommentar geübte sachliche Kritik einzugehen und werden namentlich Hinweise auf Ungenauigkeiten, Irrthümer etc. jeder Zeit dankbar entgegennehmen.

Soweit andere Pharmakopöen als die gegenwärtig gültige in Frage kamen, haben wir unsere Vergleiche im Allgemeinen auf die Pharmacopoea Germanica I und II beschränkt. Massgebend für uns war die Erwägung, dass wir eben einen Kommentar zum Deutschen Arzneibuch verfassten, dass ferner weitergehende Vergleiche doch nur für einen geringen Bruchtheil der deutschen Apotheker praktisches Interesse besitzen, und dass es endlich nicht abzusehen ist, wie lange die zu machenden Angaben absolute Gültigkeit — auf welche es doch hier wesentlich ankommt — haben werden. Aus allen diesen Gründen haben wir Vergleiche mit fremdländischen Pharmakopöen im Interesse der Sache gänzlich weggelassen.

Der Apotheker, welcher sich der Führung unseres Kommentares anvertraut, kann sicher sein, dass wir bemüht waren, ihm den richtigen Weg zu zeigen, ihn vor Irrthum zu bewahren und ihm einen Ausblick über sein Fach von einem erhöhten Standpunkte aus zu ermöglichen. In wie weit es uns gelungen ist, dieses Ziel zu erreichen, müssen wir der Beurtheilung der in der Praxis stehenden Fachgenossen überlassen.

Der Verlagsbuchhandlung aber sprechen wir zum Schluss unseren Dank dafür aus, dass sie trotz des niedrigen Preises keine Anstrengung gescheut hat, um das Werk würdig und namentlich bezüglich der Abbildungen auch den weitgehenden Anforderungen der Neuzeit entsprechend auszustatten.

März 1892.

**H. Hager**  
Frankfurt a. O.

**B. Fischer**  
Breslau.

**C. Hartwich**  
Tangermünde.



## Vorwort zur zweiten Auflage.

---

Als wir vor nunmehr fünf Jahren die Herausgabe dieses Kommentars planten, wurden von dritter Seite Zweifel geäußert, ob wir uns mit der Schaffung eines Werkes, welches über den Rahmen der einfachen Worterklärung des Arzneibuches hinausgeht, wohl auf dem richtigen Wege befänden. Indessen das Ergebniss unserer erneuten Berathungen war der Entschluss, bei dem vorher auf das Sorgfältigste erwogenen Arbeitsplane zu beharren. — Konnten wir doch feststellen, dass alle Einwände, welche damals gemacht wurden, von uns lange vorher in Ueberlegung gezogen worden waren; auch waren wir der Ansicht, dass alle in Betracht kommenden Punkte von Dritten wohl kaum eingehender und gründlicher durchdacht worden seien, als es durch uns bei Aufstellung des Arbeitsplanes geschehen war. — In diesem Bewusstsein gingen wir freudig an's Werk, und das Ergebniss unserer Arbeit war der Kommentar zum deutschen Arzneibuche, wie er zu Anfang 1892 vollendet vorlag.

Schon zwei Jahre nach Beendigung des Werkes war dieses trotz der starken Auflage vergriffen. — Die Verlagsbuchhandlung hat es als ihre Ehrenpflicht aufgefasst, unseren Kommentar nicht dauernd im Buchhandel fehlen zu lassen, obgleich unter den gegebenen Verhältnissen diesem Unternehmen gewichtige Bedenken entgegenstanden. Ausschlaggebend für den Entschluss, eine 2. Auflage unseres Kommentares zu veranstalten, war schliesslich das Erscheinen des Nachtrags zum Arzneibuche und der dadurch bedingte Neudruck des Arzneibuches.

Die zweite Auflage unseres Kommentares ist demnach ein Kommentar zum Neudruck des Arzneibuches; sie berücksichtigt alle in den Nachtrag aufgenommenen Ergänzungen und Veränderungen.

An der Gesamt-Anordnung des Stoffes haben wir Aenderungen nicht vorgenommen, dagegen ist im Einzelnen recht vieles anders gestaltet worden. Zunächst ist die neue Auflage sorgfältig durchgesehen worden. Berechtigten Wünschen der Kritik haben wir gern Folge gegeben. — Abgesehen von den Zusätzen und Abänderungen, welche durch den „Nachtrag“ erforderlich wurden, hat sich die völlige Umarbeitung ganzer Kapitel als nothwendig erwiesen, um diese mit den wissenschaftlichen

Ergebnissen der Gegenwart in Uebereinstimmung zu bringen. Bei den Säuren wurden mehrere Gehaltstabellen durch solche neueren Datums ersetzt, an die Stelle einiger uns nicht befriedigender Abbildungen sind neue getreten. Wo es angängig erschien, wurde der Rahmen der einzelnen Aufsätze durch Aufnahme von Notizen über verwandte „moderne Arzneimittel“ erweitert. — Berücksichtigt wurden ferner bei den in Frage kommenden Arzneimitteln, Präparaten und Drogen die „Kaiserliche Verordnung vom 27. Januar 1890“ sowie die „Vorschriften betr. Abgabe starkwirkender Arzneimittel (vom 4. Dezember 1891)“.

Eine typographische Neuerung haben wir insofern eingeführt, als unter den Synonymen der vom Arzneibuch aufgenommene deutsche Name eines Arzneimittels etc. durch Unterstreichen gekennzeichnet wurde.

Möchte auch die neue Auflage des Kommentars den Beifall der Fachgenossen finden!

Juli 1895.

**H. Hager**

Frankfurt a. O.

**B. Fischer**

Breslau.

**C. Hartwich**

Zürich.





## Acetanilidum.

Antifebrin. Acetanilid. Acetyl-Phenylamin. Phenylacetamid. Antifebrine. Acetanilide.

Farblose, glänzende Krystallblättchen, ohne Geruch, von schwach brennendem Geschmacke, bei  $113^{\circ}$  schmelzend, bei  $295^{\circ}$  siedend. Sie lösen sich in 194 Theilen kaltem und etwa 18 Theilen siedendem Wasser, sowie in 3,5 Theilen Weingeist. In Aether und in Chloroform sind sie leicht löslich. Die Lösungen sind neutral.

Die kalte, gesättigte wässrige Lösung des Antifebrins, mit Eisenchloridlösung versetzt, verändert die Farbe der letzteren nicht. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Antifebrin aromatisch riechende Dämpfe; auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf. — 0,1 g Antifebrin, mit 1 ccm Salzsäure eine Minute lang gekocht, soll eine klare Lösung geben, welche, nach Zusatz von 2 ccm Carbolsäurelösung, durch Chlorkalklösung ziebelroth getrübt und, nach hierauf erfolgter Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit, sehr beständig indigoblau gefärbt wird. — Erhitzt, hinterlasse Antifebrin keinen Rückstand. In Schwefelsäure löse es sich beim Schütteln ohne Färbung auf.

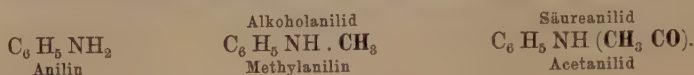
Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 4,0 g.

**Geschichtliches.** Das Acetanilid wurde 1843 zuerst von Gerhardt durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin dargestellt. Später zeigte Williams, dass man es auch durch anhaltendes Kochen von Anilin mit Eisessig erhalten könne, eine Darstellungsmethode, nach welcher noch heute dieses Präparat in grossem Maassstabe erzeugt wird. Cahn und Hepp machten 1887 in der Kussmaul'schen Klinik zu Strassburg zufällig<sup>1)</sup> die Beobachtung, dass das Acetanilid temperaturerniedrigende Eigenschaften besitze; seitdem ist es, zunächst unter dem Namen „Antifebrin“, ein vielfach verordnetes Arzneimittel geworden.

<sup>1)</sup> Es war Naphthalin verordnet worden. Das dem Bestande der Klinik entnommene Präparat zeigte indessen so merkwürdige temperaturherabsetzende Wirkung, dass man näher zusah und fand, das Präparat sei gar kein Naphthalin. Die chemische Untersuchung ergab dann, dass es Acetanilid war, worauf das letztere klinisch versucht wurde.

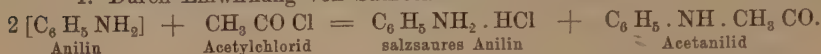
**Chemie.** Die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe ( $\text{NH}_2$ ) des Anilins  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  sind sowohl durch Alkoholradicale (Alkyle) als auch durch Säurereste (Acyle) vertretbar.

Es entsteht dabei die Körperklasse der Anilide, und zwar nennt man Anilide mit Alkoholresten „Alkoholanilide“, solche mit Säureresten „Säureanilide“:

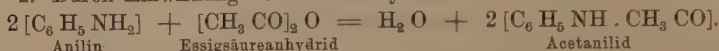


Die Säureanilide bilden sich:

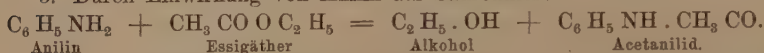
1. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Anilin:



2. Durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Anilin:

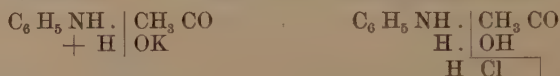


3. Durch Einwirkung von Anilin auf Säureäther:



4. Durch Erhitzen von Anilin mit Säuren, z. B. von Anilin mit Essigsäure.

Die Säureanilide sind durchweg gut krystallisierte, schwerlösliche Körper; sie werden durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder mit ätzenden Alkalien wieder in ihre Componenten, nämlich in die Säure und in Anilin gespalten, z. B.



**Darstellung.** Die Darstellung des Acetanilides im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht nur möglich, sondern als diejenige eines lehrreichen Übungspräparates sogar zu empfehlen: Man mischt in einem Rundkolben a (Fig. 1) von 400—500 ccm Fassungsraum 100 g Anilin<sup>1)</sup> mit 100 g Eisessig (*Acid. acetic. glaciale*), setzt auf den Kolben einen weichen Kork und in diesen ein etwa 2 Meter langes und 1 cm im Lichten weites Glasrohr b ein. Der so vorbereitete Kolben wird nun, indem man das Glasrohr etwa in seiner Mitte durch eine Klammer festspannt, auf ein Sandbad oder, wie in Fig. 1 angegeben, auf ein Drahtnetz gestellt. Man erhitzt den Kolbeninhalt allmählich, und sobald er in's Sieden gelangt, wird die Flamme so reguliert, dass die Flüssigkeit beständig in nicht allzu stürmischem Sieden bleibt. Nach einigen (6) Stunden zieht man eine Probe mit Hilfe einer als Stech-Heber dienenden Glasröhre und sieht zu, ob die Probe beim Eintragen in verdünnte (1:10) Natronlauge in kurzer Zeit vollständig fest wird, oder ob sich ölige Tropfen abcheiden und der Geruch des Anilins sich noch kenntlich macht. Ist das letztere der Fall, so muss weiter erhitzt werden. Ist dagegen unverändertes Anilin nicht mehr vorhanden, so entfernt man die Flamme und lässt etwas erkalten.

Inzwischen hatte man den in Fig. 2 veranschaulichten Apparat zusammengestellt. Man giesst nun den etwas röthlich aussehenden Kolbeninhalt — möglichst ohne dabei Essigsäuredämpfe einzuathmen — in den Fractionskolben a,

<sup>1)</sup> Es ist nicht nöthig, das theure, reine Anilin (*Anilinum purum*) der Drogisten zu verwenden. Es genügt, das sogenannte „Anilin für Blau“ zu benutzen, welches fast frei von Toluidin und verhältnissmässig billig ist. Man macerirt dieses Anilin zweckmässig zunächst über einigen blanken Natriumstücken und destillirt es dann über diesen aus einem Fractionskolben mit vorgelegtem Glasrohr (Fig. 2) in ein trocknes Gefäss ab. Man unterbricht die Destillation, wenn das Thermometer über 185° hinausgeht. Die Natriumstücke sind nach beendigter Operation sofort unschädlich zu machen.



fügt, um das „Stossen“ zu verhindern, eine Messerspitze *Talcum venetum* zu, verschliesst den Kolben mit dem das Thermometer enthaltenden Kork, spannt den Kolben in das Stativ ein und verbindet ihn mit dem als Luftkühler dienenden Glasrohr *b*. Als Vorlage benutzt man zunächst ein beliebiges Kölbchen, das man auf einen Strohkranz mit aufgelegtem Handtuch legt. Das Quecksilbergefäss des Thermometers darf die Wandungen des Kolbens nirgends berühren und muss etwas unterhalb des dünnen Abzugsrohres stehen.

Man beginnt nun den Kolben sehr allmählich zu erhitzen und stellt sich eine saubere Porcellanschale in die Nähe, um beim Springen des Kolbens dieselbe sofort unter den letzteren zu setzen. Das bei der Reaction gebildete Wasser verdichtet sich nach und nach im oberen Theile des Kolbenhalses. Man lüftet bisweilen den Kork mit dem Thermometer und wischt es mittels eines mit Filtrir-Papier umwickelten Glasstabes aus. Wenn das Thermometer über  $100^{\circ}$  gestiegen ist, so geht die noch überschüssige Essigsäure weg und es kommt ein Punkt, wo die Dampfentwicklung fast aufhört. Plötzlich beginnt die Thermometersäule zu steigen, und bei  $295^{\circ}$  destillirt nun das Acetanilid über. Man lässt zunächst einige Gramme übergehen, dann wechselt man die Vorlage gegen einen nicht zu dickwandigen 300—400 ccm fassenden Rundkolben aus

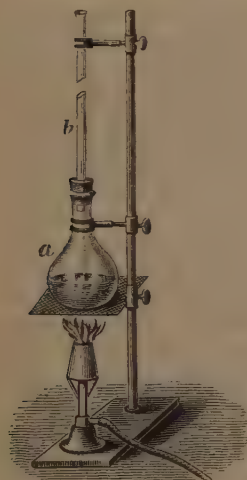


Fig. 1.

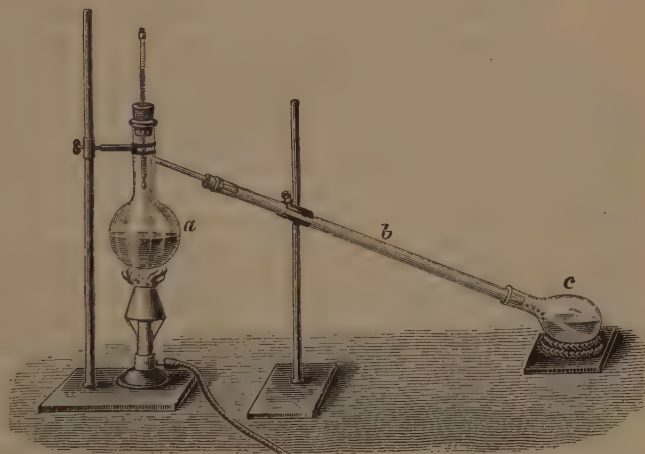


Fig. 2.

und destillirt nun in ruhigem Tempo weiter. Krystallisirt das Destillat in den Abzugsröhren, so erhitzt man die betreffenden Stellen so lange mit der hin und her bewegten Flamme, bis die Krystalle wieder verflüssigt sind. Bei der Destillation hat man darauf zu achten, dass die Flamme nicht Theile des Kolbens trifft, welche nicht mit Flüssigkeit bedeckt sind, andernfalls könnte leicht Verkohlungen des Inhaltes erfolgen, auch das Thermometer falsche Angaben machen. Man unterbricht die Destillation, wenn das Thermometer über  $295^{\circ}$  hinausgeht, wobei das Destillat in der Regel auch gelbe Färbung annimmt. Wenigstens wechselt man alsdann die Vorlage.

Der Rundkolben mit dem überdestillirten Acetanilid wird, wenn letzteres erstarrt sein sollte, über freier Flamme oder auf dem Sandbade bis zum Schmelzen des Inhaltes erwärmt und die flüssige Masse alsdann in eine grössere,  $2\frac{1}{2}$  Liter Wasser enthaltende Porcellanschale eingegossen. Man erhitzt die letztere bis zur Auflösung des Acetanilides, filtrirt noch heiss und sammelt die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle. Die Mutterlaugen geben durch Einengen eine weitere Krystallisation. — Sollten die Krystalle gefärbt aus-

gefallen sein, so erhält man sie durch nochmalige Krystallisation unter Zusatz von etwas gewaschener und frisch geglühter Knochenkohle farblos.

Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher: Anilin und Essigsäure vereinigen sich zunächst zu essigsaurem Anilin, welches sich beim Erhitzen in Acetanilid und Wasser spaltet.



**Eigenschaften.** Geschmolzenes und wieder erstarrtes Acetanilid bildet schwach gelbliche, walrathartig durchscheinende, blättrig-krystallinische Massen; aus Wasser krystallisirt, stellt es farblose, geruchlose, schwach aromatisch schmeckende, glänzende Krystallblättchen (rhombische Tafeln) dar. Es schmilzt bei 113° (nach Ritsert bei 114°) und siedet ohne Zersetzung bei 295°. Von kaltem Wasser bedarf es zur Lösung 194 Th., von siedendem 18 Th. Es löst sich ferner in 3,5 Th. Alkohol, auch in Aether und in Chloroform leicht. Es ist weder leicht flüchtig, noch hygroskopisch, noch auch in reinem Zustande gegen Licht empfindlich.

Beim Kochen mit ätzenden Alkalien sowohl, wie mit Salzsäure wird Acetanilid in Anilin und Essigsäure gespalten. (s. S. 2.)

**Prüfung.** 1) Die wässrige Lösung ist neutral (saure Reaction würde Essigsäure anzeigen; freies Anilin bläut dagegen rothen Lackmusfarbstoff nicht). 2) Die kalte, gesättigte wässrige Lösung, mit Eisenchloridlösung versetzt, verändert die Farbe des letzteren nicht (Antipyrin = roth, Thallin = grün, freies Anilin = grünschwarz). — 3) Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Antifebrin aromatisch riechende Dämpfe (nämlich von Anilin s. vorher); auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf. (Das durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Anilin giebt wie alle primären Amine mit Chloroform und ätzenden Alkalien widerlich riechendes Isonitril, hier Isocyanphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ . (vergl. unter Chloroform). Das benutzte Reagentglas ist nach dem Versuch sofort im Freien zu beseitigen, da alle Isonitrile stark giftig sind.) — 4) 0,1 g Antifebrin (d. h. Acetanilid) mit 1 ccm Salzsäure<sup>1)</sup> eine Minute lang gekocht, gebe eine klare Lösung (in welcher sich nun zum Theil salzsaures Anilin befindet), welche nach Zusatz von 3 ccm Carbonsäurelösung (1:20) durch eine filtrirte Chlorkalklösung zwiebelroth getrübt wird, welche Färbung durch darauffolgende Uebersättigung mit Ammoniak in Indigo-blau übergeht. (Indophenolreaction, die übrigens auch das Phenacetin giebt.) Der Schwerpunkt ist hier auf das mindestens eine Minute fortgesetzte Kochen zu legen. — 5) Erhitzt hinterlasse das Antifebrin keinen Rückstand; man wird etwa 0,5 g des Präparates auf einem blanken Platinblech oder -Deckel über der Flamme erhitzen, bis dasselbe verflüchtigt ist. Wenn sich die Dämpfe entzünden sollten, muss bis zur Verbrennung der abgeschiedenen Kohle erhitzt werden (unorganische Verunreinigungen, die selten vorkommen dürften, da bei der Darstellung unorganische Substanzen gar nicht verwendet werden). — 6) Farblose Löslichkeit in Schwefelsäure; man schwenkt ein sauberes und trockenes Stöpselglas mit conc. reiner Schwefelsäure aus, füllt alsdann etwa 5 ccm der Säure ein, giebt ungefähr 0,1 g Acetanilid hinzu und löst durch sanftes Umschwenken. Die Lösung muss farblos sein; Dunkelfärbung würde auf Zusatz von Zucker hinweisen, andere Färbungen auf färbende Verunreinigungen. Man beachte jedoch, dass auch mechanisch beigemengte Papierfasern Dunkelfärbung verursachen können. Bei guten Präparaten bleibt die Lösung 6–12 Stunden ungefärbt. Die Lösung enthält schwefelsaures Anilin, denn nach

<sup>1)</sup> Nach Salzer entsteht zunächst salzsaures Acetanilid, welches sich aus der obigen Lösung sehr leicht in dünnen Nadeln ausscheidet. Auf Zusatz von Wasser gehen diese wieder in Krystallblättchen von Acetanilid über. — Sollte bei dem Versuch zu viel Salzsäure verdampfen, so kann man etwas Salzsäure nachgießen.



dem Verdünnen mit Wasser färbt sie Lignin (z. B. ein Stück Zeitungspapier) deutlich gelb.

Im Uebrigen ist für die Reinheit des Präparates in erster Linie wichtig das Zutreffen des Schmelzpunktes und des Siedepunktes, da diese beiden durch das Vorhandensein der homologen Anilide (Acetoluidide und Acetyluidide), welche ähnlich wie Acetanilid reagieren, ganz erheblich beeinflusst werden.

**Aufbewahrung. Vorsichtig!**

**Wirkung und Anwendung.** Äusserlich als nicht-giftiges, die Eiterung beschränkendes Antisepticum, z. B. als Streupulver in der Wundbehandlung, indessen nur selten. Innerlich bewirkt es beim fiebernden, nicht aber beim gesunden Menschen Temperaturherabsetzung und wirkt in dieser Hinsicht etwa 4mal so stark als Antipyrin. Als Nebenwirkungen stellen sich Schweisse und Cyanose, auch Collaps ein. Ausserdem wirkt es als Antineuralgicum bei Hemikranie (Migräne), Tabes dorsalis, Gelenkrheumatismus. Bei Malaria ist es wirkungslos, da Abnahme der Spirillen im Blute nicht stattfindet. Verwendungsform meist in Pulvern zu 0,25—0,5 g mehrmals täglich. Bei Kindern und schwächlichen Personen ist Vorsicht geboten. Grösste Tagesdosis 4,0 g.

Der freihändige Verkauf von Antifebrin in Drogenhandlungen und Apotheken ist verboten. Aerztliche Verordnungen von Antifebrin dürfen ohne neues Recept wiederholt werden, wenn die Einzelgabe des Antifebrins nicht mehr als 0,25 g beträgt oder die Gesamtmenge des verordneten Antifebrins 0,5 g nicht übersteigt.

**Physiologisches.** Vom menschlichen Organismus wird das Acetanilid nach Moerner theilweise zu Acetylparaamidophenol  $C_6H_4(NHCH_3CO)(OH)$  (1:4) oxydirt und als eine Aetherschwefelsäure des letzteren ausgeschieden. Ob daneben noch eine andere Aetherschwefelsäure gebildet wird, ist nicht nachgewiesen. Da die genannte Aetherschwefelsäure die Menge des Acetanilides aber nicht erreicht, der Harn auch reduzierend und linksdrehend sein kann, so nimmt Moerner an, dass ein der Aetherschwefelsäure entsprechendes Glycuronsäurederivat gebildet wird.

Um Antifebrin oder seine Umwandlungsprodukte (s. vorher) im Harn nachzuweisen, kocht man 10 ccm Harn im Reagensglase mit 1—2 ccm Salzsäure; nach dem Erkalten setzt man 2 ccm einer 5procentigen Karbolsäurelösung und etwas filtrirte Chlorkalklösung hinzu; die Flüssigkeit wird roth und beim Uebersättigen mit Ammoniak blau (Indophenolreaktion). — Oder man schüttelt den Harn mit Chloroform aus und erhitzt den Verdampfungsrückstand des Chloroformauszuges in einer Porzellanschale mit Mercuronitrat; bei Anwesenheit von Antifebrin entsteht eine intensiv grün gefärbte Schmelze, die sich in Alkohol mit grüner Farbe löst (Yvon).

**Jodantifebrin**,  $C_6H_4JNH.(CH_3CO)$ , durch Erhitzen von p. Jodanilin mit Eisessig zu erhalten. Farblose, rhombische Tafeln, schwerlöslich in Wasser, Schm.-P. 181,5. Wird durch den Verdauungstraktus nicht resorbirt, gilt als unwirksam.

**Antinervin**-Radlauer, angeblich Salicyl-p-Bromanilid  $C_6H_4BrNH(C_7H_5O_2)$ , ist eine Mischung aus 25% Bromammonium, 25% Salicylsäure und 50% Acetanilid.

**Benzanilid**,  $C_6H_5NH.(C_6H_5CO)$ , durch Erhitzen von Anilin mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid zu erhalten; farblose Blättchen, fast unlöslich in Wasser, Schm.-P. 163°. Antipyreticum. Dosis für Kinder 0,1—0,5 g, für Erwachsene 0,5—1,0 g.

**Formanilid**,  $C_6H_5NH(HCO)$ , durch Destilliren von Anilin mit wasserfreier Oxalsäure zu erhalten. In Wasser ziemlich leicht lösliche, farblose Krystalle, Schm.-P. 46°. Innerlich wirkt es antipyretisch und antineuralgisch, äusserlich blutstillend, auf Schleimhäuten (in 20proc. Lösung) anaesthetisirend.

**Gallanilid**, Gallanol  $C_6H_2(OH)_3CONHC_6H_5 + 1$  oder 2 aqua, durch Erhitzen von Gallussäure mit Wasser darzustellen. Farblose Krystallblättchen, Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung 205°. Anwendung bei Hautkrankheiten.

**Antisepsin**, Asepsin, Para-Bromacetanilid,  $C_6H_4BrNH(CH_3CO)$ . Darzustellen durch Einwirkung von 160 Th. Brom auf eine Lösung von 135 Th. Acetanilid in Eisessig. Farblose Prismen, in Wasser unlöslich, Schm.-P. 166°. Als Antisepticum empfohlen.

## Acetum.

**Essig. Weinessig. Acetum crudum. Acetum vini. Vinaigre. Vinegar.**

Klare, fast farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmacke und dem stechenden Geruche der Essigsäure, in 100 Theilen 6 Theile Essigsäure enthaltend.

Der Essig muss klar sein und darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt werden. 20 ccm müssen, nach Vermischung mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung, ein Filtrat geben, welches weder Schwefelsäure noch Chlor enthält. Werden 2 ccm Essig vorsichtig mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone sich nicht bilden. Der Verdampfungsrückstand von 100 ccm Essig soll nicht mehr als 1,5 g betragen. Derselbe darf einen scharfen Geschmack nicht zeigen und muss eine alkalisch reagirende Asche geben.

10 ccm Essig müssen 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

**Geschichtliches.** Die Bereitung des Essigs aus zuckerhaltigen Fruchtsäften durch saure Gärung war schon zu Moses Zeiten bekannt (4. Buch Moses 6, V. 3). Der griechische Arzt Hippokrates (470—360 v. Chr.) wendete Essig als Arznei an. Posca, Potus, nannte man die Limonade der altrömischen Soldaten, welche aus Wasser und Essig, auch mit geschlagenen Eiern durchmischt, bestand. Bei Livius findet sich die wenig wahrscheinliche Angabe, dass Hannibal bei dem Zuge über die Alpen die Felsen mit Feuer und Essig<sup>1)</sup> mürbe gemacht habe. Geber im 8. Jahrhundert n. Chr. destillirte den Essig, um ihn zu reinigen. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert verstand es schon, einen starken Essig durch Erhitzen des Grünspans in Glasretorten darzustellen; er wusste auch, dass bei der Destillation des Essigs zuerst ein schwächerer übergeht. Die alten Alchymisten stellten eine saure Flüssigkeit durch trockne Destillation organischer Substanzen dar und nannten den Essig aus der Holzdestillation brenzliche Holzsäure, den Essig aus der Destillation von Manna, Gummi, Zucker etc. brenzliche Schleimsäure. Glauber giebt 1648 an, dass man zwei Fässer mit Holzstücken, Zweigen und Blättern füllt, mit Wein beschicken und dann abwechselnd aus dem einen Fasse die Flüssigkeit in das andere übergiesen solle (Elementa chim. II, Proc. 50). Boerhave (1700) erkannte, dass der Essiggärung die weingeistige vorausgehen müsse. Die Fabrikation des Essigs aus verdünntem Weingeist, die sogenannte Schnelllessigfabrikation, wurde 1823 zuerst von Schützenbach versucht.

**Darstellung.** Als Essig bezeichnet man eine Flüssigkeit, welche stark verdünnte Essigsäure darstellt. Die Darstellung des Essigs geschieht nach drei unter sich gänzlich abweichenden Methoden:

1. Durch Gärung alkohol- oder zuckerhaltiger Flüssigkeiten, wobei letztere zwei Gährungsstadien durchlaufen. Im ersten Stadium wird durch das Alkoholferment (*Mykoderma cerevisiae*) der Zucker in Weingeist, im zweiten der Weingeist durch die Thätigkeit des Essigsäurefermentes (*Mykoderma aceti* oder *Bacillus aceticus*) in Essigsäure übergeführt. Weinessig, Obstessig, Malzessig, Bieressig, Getreideessig, Zuckerrübenessig sind Produkte dieser Gärung.

2. Durch Umwandlung des mit Wasser verdünnten Weingeistes in Essig unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft und wahrscheinlich ebenfalls

<sup>1)</sup> Nach neueren Ansichten dürfte Hannibal schon ein schiesspulverähnliches Sprengmittel benutzt haben, das von Livius als *acetum* bezeichnet wurde.

unter Mitwirkung des Essigsäurefermentes. Spritessig, Branntweinessig oder Schnellessig ist das Produkt dieses Vorganges.

3. Durch Erhitzen und Verkohlung von Holz in geschlossenen Gefässen oder, was dasselbe ist, durch trockne Destillation des Holzes. Holzessig ist das Produkt dieser Darstellung.

### I. Darstellung des Essigs auf physiologischem Wege durch Gährung zucker- oder alkoholhaltiger Flüssigkeiten.

a) **Weinessig.** Grosse Fässer von 300—500 Liter Rauminhalt, Mutterfässer oder Mütter genannt, werden in einem 20—30° C. warm gehaltenen Raume (Gährraum) zu mehreren Reihen neben einander gelegt, jedes Fass mit 100 Liter heissem fertigen Essig und 10 Liter Essiggut, hier in Wein bestehend, beschickt. Alle 8 Tage, während welcher Zeit der Wein in Essig verwandelt ist, wird der Zusatz von jedesmal etwa 10 Liter Wein wiederholt, bis das Mutterfass zu  $\frac{2}{3}$  seines Rauminhaltes aufgefüllt ist. Ungefähr 14 Tage nach dem letzten Weinzusatz ist die Essigbildung beendet und man zieht die Hälfte des Essigs ab, um zu der im Fasse verbleibenden anderen Hälfte des Essigs von Woche zu Woche wiederum circa je 10 Liter Wein hinzuzusetzen. Diese Essigbereitung wird bei Verwendung des Weines als Essiggut in dem nämlichen Fasse etwa 6 Jahre fortgesetzt, worauf dann die Fässer durch das Absetzen von Ferment, Weinstein und Essigmutter (s. w. unten) mit einem Uebermaass toten Schlammes angefüllt sind, so dass eine Entleerung und Reinigung derselben nöthig wird.

Die Anwendung von heissem Essig erfolgt, um etwa vorhandene „Essig-aale“ zu tödten; das zur Essigbildung nothwendige Essigsäureferment würde bei Benutzung ganz neuer Materialien aus der Luft in die Flüssigkeit gelangen, bei Anwendung gebrauchter Fässer ist es in den letzteren schon enthalten.

b) **Malzessig.** Die Bereitung des Malzessigs ist wenig von der des Weinessigs verschieden; nur das periodische Nachfüllen von Essiggut findet nicht statt, sondern die Mutterfässer oder Säurefässer werden alsbald mit der ganzen Menge Essiggut beschickt und mehrere Wochen hindurch dem Prozesse der Essigbildung überlassen. Das Essiggut ist hier die Würze, welche 2—3 Tage der weinigen Gährung ausgesetzt war und in Malzwein verwandelt ist. Die Würze bereitet man durch Einteigen von circa 100 Theilen Gerstenluftmalz, 5 Theilen Weizenluftmalz, 400 Theilen Wasser von 50° und darauffolgendes Durchmischen mit 750 Theilen siedendem Wasser. Die klar abgezogene Würze wird zur Einleitung der alkoholischen Gährung mit 20 Theilen Bierhefe versetzt und einige Tage bei 20—25° der weinigen Gährung überlassen, worauf sie als Essiggut zur Verwendung kommt.

c) **Rübenessig.** Seit ungefähr 50 Jahren hat sich auch die Essigbereitung aus dem Saft der Runkelrübe in Frankreich und England eingebürgert. Die Methode (von Neale und Duyk) besteht darin, den durch Pressen gewonnenen Runkelrübensaft (spec. Gew. 1,035—1,045) so weit mit Wasser zu verdünnen, dass er ein spec. Gew. von 1,025 zeigt, ihn aufzukochen, zu koliren und unter Beihilfe von Hefe der weinigen Gährung zu unterwerfen. Die klar abgezogene Flüssigkeit wird nun mit einem gleichen Vol. Essig gemischt, in Bottiche von circa 100 000 Liter Rauminhalt gebracht und in dieselben, auf etwa 22,5° C. erwärmt, ein continuirlicher, in feine Strahlen zertheilter Luftstrom hineingeblasen. Nach Leplay's Methode unterwirft man die in Scheiben und Stücke zerschnittenen Rüben der weinigen Gährung und benutzt die Rübentrester wie die buchenen Holzspähne in der Schnellessigfabrikation.

In ähnlicher Weise stellt man aus anderen zucker-, stärke- und alkoholhaltigen Materialien, z. B. Obst, Getreide, Bier u. s. w. Essig durch Gährung dar, welcher dann je nach den benutzten Ausgangsmaterialien Obstessig, Getreideessig, Bieressig u. s. w. genannt wird. Vom Weinessig abgesehen,



der bei uns in Deutschland als „Luxusessig“ zu betrachten ist, haben die so erzeugten Essigsorten nur sehr beschränkte Wichtigkeit.

Gemeinsam ist den bis jetzt genannten Methoden, dass das Hineingelangen des Essigsäurefermentes in das Essiggut mehr oder weniger dem Zufall überlassen ist. Das vermeidet:

**d) Pasteur's Methode.** Die vorerwähnte Bereitungs-Methode der Weinessigbereitung, Methode von Orleans genannt, ist von Pasteur entsprechend den neueren Forschungen, nach welchen die Essigbildung die Folge eines physiologischen Processes ist, ausgebildet worden. Pasteur giebt in die circa 125 Liter fassenden Fässer ein Gemisch aus 2 Theilen Weingeist, 1 Theil Essig und 97 Theilen Wasser, unter Zusatz einer Spur Calciumphosphat oder Natriumphosphat, und bringt auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine Portion Essigsäureferment, welches einem anderen Mutterfasse entnommen ist. Dieses durch Millionen Individuen repräsentierte Ferment vermehrt sich bei günstiger Temperatur sehr schnell und bedeckt vor Ablauf eines Tages die ganze Oberfläche des Essiggutes. Nach 24—48 Stunden erfolgt nun ein frischer Zusatz von Essiggut, wie Wein, weingeisthaltigem Wasser, durch die weinige Gährung weingeisthaltig gewordenem Malzaufguss etc. Ist ein Mutterfass bis zu  $\frac{2}{3}$  seines Rauminhaltes angefüllt, so zieht man den Essig ab und sammelt das Essigsäureferment, um dieses alsbald wiederum in das auf's Neue mit dem weingeistigen Essiggute beschickte Mutterfass einzutragen. Wichtig ist für den Fortgang der Essiggährung, dass dem Essigsäurefermente in dem Essiggute stets Weingeist zu Gebote steht. Fehlt es an Weingeist, so wird von dem Ferment die schon gebildete Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Es darf ferner der gesammelte Essigpilz nicht lange seiner Thätigkeit auf Weingeist entzogen werden, wenn seine oxydirende Kraft erhalten bleiben soll. Endlich ist eine zu starke Entwicklung des Essigpilzes zu vermeiden, da im andern Falle die Thätigkeit desselben eine bedeutend vermehrte ist und eine theilweise Zerstörung der bereits gebildeten Essigsäure zur Folge hat.

Bei dieser Methode der Essigerzeugung sind zu einem ungestörten Fortgange derselben folgende Bedingungen zu erfüllen: 1. Das Essiggut muss bis zu 3 Proc. Weingeist enthalten. Ein grösserer oder zu geringer Weingeistgehalt verlangt die Essigbildung. 2. Eine Temperatur nicht unter  $15^{\circ}\text{C}$ . und nicht über  $35^{\circ}\text{C}$ . Bei einer Temperatur unter  $+7^{\circ}\text{C}$ . hört die Essigbildung auf, unter  $+15^{\circ}\text{C}$ . ist sie gering und langsam, über  $35^{\circ}\text{C}$ . dagegen sehr schnell und heftig, so dass gleichzeitig theils eine Zersetzung der Essigsäure durch die gesteigerte Lebensthätigkeit des Essigsäurefermentes, theils eine Verdampfung des Weingeistes stattfindet. 3. Ungestörter Luftzutritt. Die die Oberfläche des Essiggutes bedeckende Schicht des Essigsäurefermentes entzieht der Luft Sauerstoff, und die stickstoffreichere, also leichtere Luft steigt in die Höhe, um der sauerstoffreicheren und daher schwereren Luft Platz zu machen. Die Essigsäurebacillen geben den Sauerstoff an den Weingeist ab und verwandeln diesen in die spezifisch schwerere Essigsäure, welche nach dem Boden des Muttergefässes zu niedersinkt, während weingeistreichere, deshalb spezifisch leichtere Flüssigkeit an die Oberfläche steigt.

Das Pasteur'sche Verfahren charakterisirt sich dadurch, dass es das Essigsäureferment förmlich züchtet und die „Reinkultur“ desselben zielbewusst in das Essiggut einsäen lässt.

**Acetogen**, ein Nährsalz für das Pasteur'sche Essigverfahren besteht nach B. Fische aus: 15% Calciumphosphat, 45% Natriumphosphat und 40% Ammoniumphosphat.

## II. Darstellung von Essig aus verdünntem Weingeist durch Oxydation.

**a) Auf chemischem Wege.** Vor 60 Jahren beobachtete Doebereiner, dass mit Luft gemengte Alkoholdämpfe beim Ueberleiten über Platinmohr oder Platin-

schwamm fast augenblicklich zu Essigsäure oxydirt werden. Man hat versucht, diese Reaktion technisch zu verwerthen, doch scheiterten die Versuche daran, dass erstlich das Platinmohr doch nicht energisch genug wirkt, und dann daran, dass die so gebildete Essigsäure sehr viel Aldehyd enthält.

**b) Schnelllessigfabrikation.** 1. Boerhave lehrte bereits (1730) ein Verfahren der schnelleren Essigdarstellung, das heute noch hier und da Anwendung findet. Der Apparat besteht aus zwei 3 m hohen und 1,3 m weiten Bottichen auf 0,5 m hohen Unterlagen. 0,3 m über dem Boden liegt in jedem Bottiche ein durchlöcherter Boden, über welchem Weintraubenkämme und Rappen bis zum Rande des Bottichs aufgeschüttet sind. Der eine Bottich wird ganz, der andere nur halb mit Wein gefüllt, und nach 24 Stunden zieht man aus dem vollen Bottiche so viel des Flüssigen ab, als zum Vollmachen des halb-vollen Bottichs nöthig ist. Nach weiteren 24 Stunden zieht man aus letzterem Bottich wiederum die Hälfte ab und füllt sie in den ersteren zurück. Diese

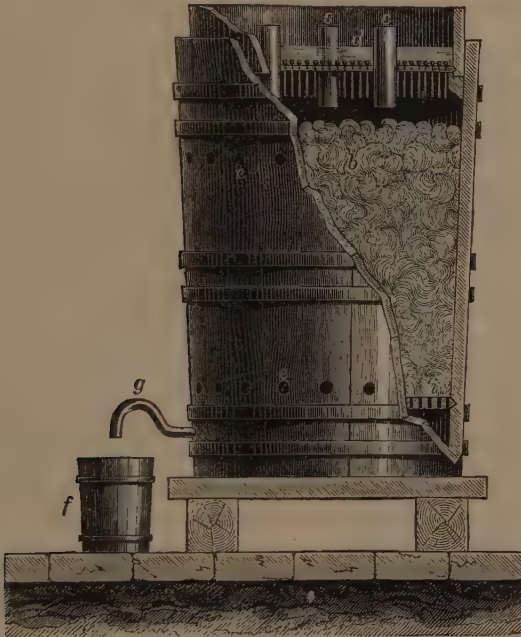


Fig. 3. Gradirfass oder Essigbildner.

Operation wird so oft wiederholt, bis der Wein in Essig verwandelt ist, was in 2–3 Wochen geschehen sein kann. Bei einer Temperatur von circa 25° C. und zwölfstündigem Umfüllen ist die Essigbildung in der halben Zeit vollendet. Die Traubenkämme haben hier dieselbe Wirkung wie die Buchenholzspäne der neueren Schnelllessigfabrikation, welche im Jahre 1823 von Schützenbach zu Edingen im Breisgau als ein Fabrikgeheimniss für 1500 Thaler verkauft wurde.

2. Schützenbach'sche Methode. Das Princip der Schnelllessigfabrikation ist, das Essiggut bei einer die Essigbildung befördernden Temperatur inniger und öfter mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen, es beruht also auf einer Oxydation des Weingeistes in kürzester Zeit. Der Apparat (Fig. 3) besteht aus mehreren eichenen, etwas konischen Bottichen von 2,5–3 m Höhe und circa 1,2 m Weite, Gradirfässer oder Essigbildner genannt. Ungefähr 30 cm über dem Boden ist in jedem Bottiche ein zweiter siebartig durchlöcherter Boden (i) angebracht, welcher mit ausgekochten und mit Essig getränkten buchenen Hobelspänen (b) überschichtet ist. Etwa 17,5 cm vom

oberen Bottichrande liegt innerhalb ein hölzerner Ring, welcher als Stützpunkt einer Siebbütte (*d*), eines hölzernen Gefässes mit siebartig durchlöcherntem Boden, dient. In den kleinen Sieb- und Tröpfellöchern hängen Stücke baumwollener Fäden, welche oberhalb, damit sie nicht durch die Löcher fallen, zu einem Knoten verdickt sind. In die Siebbütten wird das bis auf 35° C. erwärmte Essiggut, z. B. ein Gemisch aus 1 Thl. 60proc. Weingeist, 5 Thl. Wasser und 2 Thl. Essig, oder ein Gemisch aus Weingeist, Wasser und Essig mit gegohrener Malzwürze gegossen; es tröpfelt nun an den Fäden langsam auf die Hobelspäne nieder, auf denselben sich ausbreitend. Damit ungehindert atmosphärische Luft zu den Hobelspänen hinzutreten und die sauerstoffärmere Luft austreten kann, sind in der Nähe des unteren Siebbodens und unter dem oberen Holzringe schräg in der Richtung von oben nach unten zwei Reihen 1,5 cm weite Löcher (*e*) in die Bottichwandung gebohrt, und in den Boden der Siebbütte drei weite offene Glasrohre (*c*) eingesetzt, durch welche letztere die Luft hauptsächlich aus dem Bottich austritt. Als Zapfrohr dient ein gläsernes Heberrohr (*g*), welches bis zur untersten Löcherreihe aufsteigt und die Flüssigkeit nur in soweit abfließen lässt, dass der Theil des Bottichs unter dem unteren Siebboden (*i*) stets mit Flüssigkeit gefüllt bleibt, um dadurch ein zu schnelles Abkühlen des Gradirfasses zu verhindern. Der Oxydationsprocess findet auf der Oberfläche der Hobelspäne statt, wodurch die Temperatur im Inneren des Bottichs auf 30–40° erhalten bleibt, wenn die Temperatur in der Essigstube etwa 25° C. ist. Anfangs ist der Oxydationsprocess ein verlangsamer, sobald sich aber die Hobelspäne mit Essigmutter überzogen haben, steigert er sich unter Entwicklung von Wärme. Das aus dem Gradirfass Abfließende wird in die Siebbütte des zweiten Gradirfasses, das hier Abfließende in die Siebbütte des dritten Gradirfasses eingegossen, welches letztere gewöhnlich auch den fertigen Essig liefert. Ein in den Bottich eingesetztes Thermometer dient zur Controle des Oxydationsprocesses. Steigt die Temperatur bis über 40°, so ist sie durch Aufgiessen eines kalten Essiggutes zu mindern, denn in Folge der höheren Wärme verdampfen nicht nur Weingeist und Essigsäure, sondern es erstreckt sich der Oxydationsprocess auch auf die bereits gebildete Essigsäure, indem dieselbe in Kohlensäure und Wasser gespalten wird. Bei ungestörtem Betriebe erhält man gewöhnlich Essig mit 10–12% Essigsäure. Setzt man jedem Aufgusse etwas Weingeist zu, so kann der Gehalt an Essigsäure bei grosser Sorgfalt bis auf 14% gebracht werden. Ein höherer Gehalt lässt sich nicht erzielen, weil in einem Essig von dieser Stärke die Entwicklung des Essigsäurefermentes, also auch die Bedingung der Essigbildung aufhört. Bei einer zu starken Anhäufung der Essigmutter auf den Hobelspänen wird eine Erneuerung dieser letzteren nöthig. Statt der Hobelspäne lassen sich auch andere lockere oder poröse Substanzen, wie zerstückelte Weinreben, wallnussgrosse Stücke Holzkohle, durch Säuren von Eisen befreite Koks anwenden. Auch diese Substanzen werden vor dem Einschichten in die Gradirfässer mit Essig durchfeuchtet. Als Essiggut dienen Mischungen aus circa 20 Litern 50proc. Weingeist, 40 Liter Essig, 120–150 Liter Wasser, versetzt mit einer äusserst geringen Menge Getreidemehl oder Kleie. Durch Verdunstung gehen während der Gradirung 5–6% des Weingeistes, theils als solcher, theils in Form von Aldehyd und Essigsäure verloren und es geben 100 Liter Weingeist mit 50 Vol.-Proc. Weingeistgehalt 750–780 Liter Essig mit 5 Proc. Essigsäuregehalt oder circa 650 Liter mit 6 Proc., oder 550 Liter mit 7 Proc., oder circa 380 Liter mit 10 Proc. Säuregehalt. Ueber den Weingeist- und Essigsäureverlust vergl. man Chem. Ztg. 1881, S. 749. Zum Zwecke der Essigdarstellung ist es gestattet, steuerfreien und zwar mit 6 Proc. Essigsäure denaturirten Spiritus zu benutzen. Arbeiten die Gradirfässer in einer Essigfabrik schlecht, so rührt das in der Regel daher, dass die Temperatur zu niedrig ist.

3. Michaelis'sche Methode. Diese weicht von der vorhergehenden in so fern ab, als die Späne in bestimmten Zeiträumen durch die weingeistige Flüssigkeit gezogen werden und zwar mittelst Drehessigbildnern. Ein



solcher ist ein grosses Fass, dessen Innenraum durch einen Lattenrost in zwei ungleiche Theile getheilt ist. Der obere Theil ist der kleinere und mit Buchenholzspänen (Kohlenstücken etc.) vollgestopft. In den unteren Raum führt ein horizontal liegendes Rohr Luft hinzu; gegenüber und im oberen Theile ist ein Hahn angebracht, um die Luft austreten zu lassen. Mittels eines Knettrichters wird Essiggut in das Spundloch eingegossen. Nach Schluss des Hahnes wird dem Fasse eine halbe Drehung gegeben, damit die Späne Essiggut einsaugen, nach 15 Min. aber wird das Fass in die alte Lage zurückgeführt und der Luftaustrittshahn geöffnet. Die Späne erfahren eine Selbsterhitzung, und geht diese stark abwärts, was ein Thermometer anzeigt, so ist damit der Beweis gegeben dass der von den Spänen aufgesogene Weingeist in Essigsäure übergeführt ist. Nun wird die halbe Drehung nach Schluss des Hahnes wiederholt.

4. Singer'sche Essigregeneratoren sind kleinere in einem Gehäuse übereinander gestellte, durch Röhren verbundene Gefässe. Das Essiggut rinnt aus einem Gefäss in das andere. Die Verbindungsröhren sind mit Schlitten zum Lufteintritt versehen.

5. Fr. Michaëlis Eintauch-Essigbildner (D. R. Pat. 13284) besteht in einem Behälter, welcher zur Hälfte mit Essiggut beschickt ist, in welches ein mit Spänen beschicktes, mit Siebwandung versehenes Gefäss eingesenkt und wieder hervorgezogen wird. Ueber dem Niveau des Essiggutes tritt die atmosphärische Luft ein.

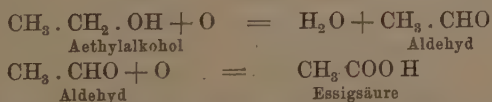
6. Boomer und Randall haben einen besonderen Apparat zur Essigerzeugung construirt (D. R. P. 14909), welchen die Chem. Ztg. 1881, S. 975 beschreibt und durch Abbildung illustriert.

### III. Darstellung von Essig durch trockne Destillation des Holzes (Holzessig).

Durch trockne Destillation des Holzes werden neben anderen Produkten erhebliche Mengen Essigsäure in Form von „Holzessig“ gewonnen. Wegen des hohen Gehaltes an empyreumatischen Stoffen eignet sich dieser Holzessig nicht ohne Weiteres zu Genusszwecken. Indessen hat Mollerat, ein Franzose, den Holzessig so zu reinigen gelehrt, dass er auch als Speiseessig Verwendung findet. Vgl. unter *Acetum pyrolignosum*.

#### Theorie der Essigsäurebildung.

Der Vorgang der Essigsäurebildung durch Oxydation des Alkohols auf chemischem Wege ist ungemein einfach: der Aethylalkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  geht durch Aufnahme von Sauerstoff zunächst in Aldehyd (Aethylaldehyd), dann in Essigsäure über



Die Oxydation des Alkohols durch Aufnahme von Luftsauerstoff erfolgt jedoch nicht so ohne Weiteres. Der Luftsauerstoff bleibt unter gewöhnlichen Umständen ohne Einwirkung auf den Alkohol. Kommt jedoch ein sauerstoffübertragendes Mittel z. B. Platinmohr hinzu, so erfolgt bei schwacher Erwärmung die Bildung von Essigsäure. — In ähnlicher Weise gelingt es, durch Benutzung kräftiger Oxydationsmittel, welche den Sauerstoff im „*status nascendi*“ abspalten, den Alkohol in Essigsäure überzuführen z. B. durch Kaliumpermanganat und durch Chromsäure. Doch liegt für Anwendung dieser Methoden ein Bedürfnis nicht vor.

Die Entstehung von Essigsäure durch Gährung (also auf physiologischem Wege) ist gleichfalls, namentlich durch die Arbeiten von Pasteur, hinreichend aufgeklärt. In Essigsäure-Gährung können versetzt werden direkt

verdünnte alkoholische Flüssigkeiten. Zuckerhaltige Flüssigkeiten müssen, ehe sie in Essigsäure-Gährung gerathen können, vorher der weingeistigen Gährung (durch *Mykoderma cerevisiae*) unterworfen werden. Der Träger der Essigsäuregährung ist ein Mikroorganismus, *Bacillus aceticus*, früher *Mykoderma aceti*, *Ulvina aceti* oder Essigpilz genannt. Er gelangt entweder zufällig in die zu vergärende Flüssigkeit (in das Essiggut) oder er wird absichtlich eingesät. Der *Bacillus aceticus* bildet nach Knieriem und Mayer weder Sporen noch ein Mycelium, pflanzt sich vielmehr durch Theilung fort und bedarf zu seiner Entwicklung Sauerstoff, verdünnten, essigsäurehaltigen Alkohol und Nährsalze (d. h. stickstoff- und phosphorhaltige Substanzen (s. Acetogen, S. 8), ferner eine Temperatur von 20–30° C.

Lässt man also verdünnte weingeisthaltige Flüssigkeiten, oder in weinige Gährung übergegangene zuckerhaltige Flüssigkeiten an der Luft bei 20–30° C. stehen, so werden sie trübe, und ihre Oberfläche bedeckt sich nach 12 bis 24 Stunden mit einem weisslichen Häutchen, zugleich nehmen sie saure Reaktion an. Das Essigsäureferment (*Bacillus aceticus*) hat sich in ihnen angesiedelt und



Fig. 4. Essigsäure-Bacillen  
bei 500facher linearer Vergrößerung.  
a zerstreut, b in Ketten, c Sanduhrform.



Fig. 5. *Anguillula aceti*.  
50–60fache lineare Vergrößerung.

beginnt seine Thätigkeit, wobei es natürlich gleichgültig ist, ob das Ferment, welches nach Pasteur überall in der Luft vertheilt ist, zufällig aus der Luft hineingelangt ist oder absichtlich eingesät wurde. Die weisse Decke auf der Oberfläche heisst „Essigkahn“ und besteht aus den aneinandergelagerten Individuen des *Bacillus aceticus*. Letzterer bildet kurze etwa 1,5  $\mu^1$  lange Stäbchen, deren quere Begrenzungslinien ziemlich scharf und rechtwinklig gegen die Längsbegrenzungen abgesetzt sind. Will man die Bacillen sichtbar machen, so färbt man sie am besten mit etwas Fuchsinlösung. Charakteristisch ist für das Ferment das Aneinanderlagern der einzelnen Bacillen zu langen Ketten (Fig. 4b.), und der Umstand, dass sie bisweilen die sog. Sanduhrform annehmen (Fig. 4c).

Die auf der Oberfläche des Essiggutes lebenden Bacillen nehmen wahrscheinlich Alkohol und Sauerstoff als Nahrung zu sich und scheiden Essigsäure als Stoffwechselprodukt aus. Die gebildete Essigsäure sinkt wegen ihres höheren spec. Gewichtes zu Boden und neue alkoholische Schichten unterliegen

<sup>1)</sup> 1  $\mu$  bedeutet = 1 Mikromillimeter = 0,001 Millimeter.

der Umwandlung, die jedoch nur so lange fortschreitet, als die Fermentschicht (die weisse Decke des Essigkahms) an der Oberfläche der Flüssigkeit bleibt und Sauerstoff in genügendem Maasse findet. — Sinkt die Kahmschicht zu Boden, so dass sie keinen Sauerstoff mehr findet, so hört die Essiggährung so lange auf, bis sich an der Oberfläche eine neue Kahlhaut gebildet hat. Die zu Boden gesunkene Kahmschicht quillt gallertartig auf und wird in diesem Zustande „Essigmutter“ genannt. Sie besteht aus zahllosen Essigsäure-Bakterien welche durch Gallertmassen zu Zoogloea-Massen vereinigt sind, und wirkt des halb noch als Essigsäureferment.

Wenn das Essigsäureferment keinen Alkohol mehr vorfindet, so erstreckt es seine Thätigkeit auf die vorhandene Essigsäure und verwandelt diese in Kohlensäure und Wasser: der Essig wird schwächer. Es ist daher zweckmässig, dem Essig stets noch einen kleinen Alkoholgehalt zu belassen oder ihm etwas Alkohol zuzusetzen.

Nicht zu verwechseln mit dem Essigkahn ist der Kahn des Weines oder Bieres (*Mykoderma vini* oder *cerevisiae*), ein Mikroorganismus, welcher Alkohol in Kohlensäure und Wasser spaltet und Bier und Wein „schal“ macht.

Ausser den Spaltpilzen siedeln sich im Essig auch noch Thierchen gern an: die zu den Nematoden gehörigen Essigälchen, *Leptodera oxophila* oder *Anguillula aceti*, *Vibrio aceti*, welche auch im Buchbinderkleister vorkommen. Sie leben für gewöhnlich auch in der Erde und gelangen von da auf irgend welche Weise in den Essig, in dem sie sich besonders wohlfühlen. Auch diese Thierchen haben ein grosses Sauerstoffbedürfniss. Ist nun die Oberfläche des Essigs mit der Kahmschicht bedeckt, so fehlt ihnen Sauerstoff. Sie legen sich dann entweder an die Wandungen der Fässer an, um den durch die Poren des Holzes diffundirenden Sauerstoff abzufangen, oder sie versuchen, die Kahmdecke zu durchbrechen und die Bakterien abwärts zu ziehen. Gelingt ihnen dies, so bleibt die Essigsäuregährung still stehen, die Essigälchen gewinnen die Oberhand und vermehren sich sehr schnell. Da die Essigälchen ausserdem Essig verzehren, so ist ihre Anwesenheit in den Mutterfässern oder im Essig natürlich wenig erwünscht.

Die Essigälchen sind 0,2—0,5 cm lange, schlanke Fadenwürmer von grosser Beweglichkeit. Man erkennt sie sehr gut mit unbewaffnetem Auge, am besten bei halb auffallendem Lichte.

Ein regelmässiger Gast in den Räumen der Gähressigfabrikation ist auch die heimische Essigfliege oder Essigmücke (*Oscinis cellaria* Latr., *Mosillus* vel *Musca cellaria*). Sie ist eine Zitterfliege mit rostrothen Augen und gelblichem Leibe. Sie stellt sich bei der Gährung der Fruchtsäfte auch in den pharmaceutischen Laboratorien ein und gilt als ein Zeichen, dass die Gährung ihrem Ende entgegengeht.

Der Vorgang der Schnelllessigfabrikation ist in seinem Verlaufe durchaus noch nicht völlig aufgeklärt, vielmehr stehen sich da zwei Meinungen scharf gegenüber. Die Einen, welche sich auf die Autorität von Liebig stützen können, sehen in der Schnelllessigfabrikation lediglich einen chemischen Oxydationsvorgang: Der verdünnte Alkohol wird durch das Auftropfen auf die Buchenholzspäne in ausserordentlich feine Vertheilung gebracht und in diesem Zustande von dem Luftsauerstoffe oxydirt und zwar zunächst in Aldehyd und dann in Essigsäure verwandelt. Gegen diese Theorie sind mit Recht die Einwände erhoben worden, dass zur Erzeugung von Essig die Buchenholzspäne vorher mit Essig angefeuchtet sein müssen, dass ferner nur Alkohol von einer bestimmten Concentration sich in Essig umwandeln lässt, dass endlich der Process eine bestimmte Temperatur und die Abwesenheit von antiseptischen Substanzen voraussetzt. Uebrigens leugnen Liebig und seine Anhänger auch, dass bei dem Gährungsprocess die Essigsäure ein Produkt des physiologischen Stoffwechsels der Bakterien sei. Das *Mykoderma aceti* wirkt nach Liebig nicht anders als das Platinmohr von Doebereiner d. h. als chemischer Sauerstoffüberträger.



Im Gegensatze dazu sieht Pasteur auch die Schnelllessigbildung als einen physiologischen Vorgang an, bei dem der *Bacillus aceticus* biologisch thätig ist. Nach ihm sind die Hobelspäne des Essigbildners nur der Grund und Boden, auf welchem der *Bacillus aceticus*, der in dem zunächst benutzten Essig vorhanden ist, sich ansiedelt. Dass die Essigbildung dabei so schnell vor sich geht, erklärt er damit, dass die Bedingungen für die Funktionen der Bacillen (Luftzuführung, Temperatur) sehr günstige sind. Diese Erklärung hat zur Zeit die meisten Anhänger gefunden, obgleich Liebig an Holzspänen aus einem 25 Jahre in Betrieb gewesenen Essigbildner keine Spur von *Mykoderma aceti* fand und obgleich bisher die Frage nicht beantwortet wurde, woher in einer solchen Periode die Nährsalze wohl kommen, welcher die Bacillen zu ihrem Gedeihen unbedingt bedürfen.

**Essigarten des Handels.** Der aus Wein bereitete Essig ist gelblich oder röthlich und zeichnet sich durch angenehmen Geschmack und Geruch aus, er ist aber in Deutschland eine seltene und theure Waare. Dagegen kommen sehr billig und von untadelhafter Qualität Branntweinessig, Schnelllessig und Malzessig in den Handel, am meisten und häufigsten aber der Schnelllessig. Von diesem letzteren giebt es zwei Sorten, eine gewöhnliche, einfach mit Essig bezeichnete, mit circa 6 Proc. Essigsäuregehalt, und eine concentrirte, mit Essigsprit bezeichnete, welche 7—9 Proc. Essigsäure enthält und durch Verdünnen mit Wasser in einfachen Essig verwandelt werden kann. Dieser Essigsprit, meist ausserordentlich rein, oft fast farblos, eignet sich besonders zur pharmaceutischen Verwendung. Um den Anforderungen des Publikums zu genügen, färbt der Essigfabrikant den Essig mit Zuckertinktur, er ist dann aber mit einer mehr als gelblichen Färbung für pharmaceutische Zwecke nicht geeignet. Gute Sorten Malzessig, Fruchlessig werden seltener angetroffen, diese Essigsorten halten sich auch weniger lange klar und sind deshalb für pharmaceutische Zwecke nicht geeignet. Sogenannter Tafelessig ist nicht verwendbar, weil er gewöhnlich Beimischungen (Aroma) enthält, welche seine Qualität als Speiseessig vielleicht erhöhen, sich aber für pharmaceutische Präparate nicht eignen. Bieressig, welcher nicht frei von einem bitterlichen Nebengeschmack (vom Hopfen herrührend) ist, kommt jetzt kaum noch vor. Unter dem Namen Essigessenz kommt ein concentrirter Essig (von etwa 70%  $C_2H_4O_2$ ) in den Handel, bereitet aus gereinigtem Holzessig, welcher event. auch mit passendem Aroma und wenig Zuckercouleur versetzt ist. Mit der 15—20fachen Menge Wasser verdünnt liefert er Haus- und Küchenessig oder Tafelessig.

Die chemische Fabrik Eisenbüttel zu Braunschweig, sowie auch die chemische Fabrik, vormals Hofmann & Schoetensack in Ludwigshafen am Rhein liefern für pharmaceutische Zwecke vortreffliche Essige in concentrirter Form. Dieselben ermangeln nicht des nöthigen Aroma, sind vorzüglich rein und geben mit einer gewissen Menge destillirtem Wasser verdünnt den officinellen Essig von bestimmtem Gehalt.

**Eigenschaften** des officinellen Essigs. Der officinelle Essig ist eine völlig klare, gelbliche oder fast farblose Flüssigkeit von angenehmem, saurem Geschmack und Geruch. Das spec. Gewicht beträgt etwa 1,008 bei 15° C. Sehr geringer Acetylaldehyd- oder Furfurolgehalt, sowie auch unbedeutender Essigäthergehalt bilden gleichsam das Bouquet des Essigs. Sein Gehalt an Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) beträgt 6 Procent.

Furfurol ist der Aldehyd der Pyroschleimsäure und ein Bestandtheil des durch trockene Destillation des Holzes gewonnenen Essigs. Acetylaldehyd bildet sich während der Essigsäuregährung. Beide Aldehyde wirken auf Silberlösung reducirend. Der Gehalt an diesen Aldehyden soll nicht 0,05 Proc. übersteigen. Acetylaldehyd oder Aldehyd =  $C_2H_4O$ , Furfurol =  $C_6H_4O_2$ .

**Prüfung** des Essigs nach Vorschrift des Arzneibuches. 1) Der Essig sei klar; Trübung, welche dem Essig immer ein unappetitliches Aussehen giebt, kann von organischer Substanz, aber auch von pflanzlichen und thierischen

Lebewesen herrühren. Ueber die hier in Betracht kommenden „Essigälchen“ siehe weiter unten. Er werde ferner durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt. Man mischt gleiche Volumina Essig und kräftiges Schwefelwasserstoffwasser in einem Gefässe von weissem Glase, stellt dieses zunächst auf eine weisse Unterlage und beobachtet, ob Dunkelfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Eine solche, oder ein dunkler Niederschlag, könnte durch Kupfer oder Blei bedingt sein. Dann stellt man das Gläschen auf eine schwarze Unterlage und beobachtet, ob sich ein weisser Niederschlag von Schwefelzink gebildet hat. Hierbei ist zu bemerken, dass eine weissliche Trübung auch von Schwefel herrühren kann, der nach Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxydsalze in kürzerer, durch Einwirkung von Luft nach längerer Zeit abgeschieden werden kann. Schwefelzink würde auf Zusatz von Salzsäure gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben. Würde es sich darum handeln, in einem verdächtigen Essig die vorhandenen Schwermetalle mit Sicherheit event. quantitativ zu bestimmen, so würde  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{1}$  Liter auf ein kleines Volumen einzudampfen und diese Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu fällen sein. — Kupfer lässt sich im Essig qualitativ auch sehr schön durch die Braunfärbung mit Ferrocyankalium nachweisen, vorausgesetzt, dass keine Eisenoxydsalze zugegen sind. — 2) 20 ccm Essig, mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung versetzt, müssen ein Filtrat ergeben, welches durch Baryumnitrat nicht getrübt wird. Damit sind also etwa 0,47 g Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) im Liter Essig zugelassen, und zwar würde es nach dem Wortlaute des Arzneibuchs gleichgültig sein, ob dieselbe als freie Säure oder in Form von Salzen zugegen ist. — 3) 20 ccm des Essigs, mit 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung versetzt, müssen ein Filtrat ergeben, welches auf Zusatz eines Tropfens Silberlösung nicht getrübt wird. Es sind somit im Liter Essig 0,182 g Chlorwasserstoff zulässig. — 4) Prüfung auf Salpetersäure mittelst Ferrosulfat und Schwefelsäure. Werden 2 ccm Essig vorsichtig mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf zwischen beiden Flüssigkeiten eine braune Zone sich nicht bilden. Dem Wortlaut nach ist die Prüfung in der Weise anzustellen, dass man in einem Reagensglase zu 2 ccm Essig unter bisweiligem Abkühlen 2 ccm concentrirte Schwefelsäure fliessen lässt und auf die völlig erkaltete Mischung vorsichtig eine frisch bereitete Ferrosulfatlösung schichtet. — Bequemer wird man in der Weise verfahren, dass man in dem Essig einige Körnchen Ferrosulfat auflöst, und von dieser Lösung 2—3 ccm in ein Reagensglas bringt. Dann senkt man eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Pipette bis an den Boden des Reagensglases ein, lüftet vorsichtig den Finger und lässt nun langsam Schwefelsäure zufließen. Die Schwefelsäure trägt auf ihrem Rücken die specifisch leichtere Essigmischung in die Höhe. Ein brauner Ring rührt von Salpetersäure her. Und da es wohl kaum vorkommen wird, dass jemand absichtlich Salpetersäure in den officinellen Essig giessen wird, so ergibt sich daraus, dass das Arzneibuch die Verwendung von salpetersäurehaltigem Brunnenwasser zur Essigfabrikation für unstatthaft hält. — Soltsien hat darauf aufmerksam gemacht, dass die meisten Essigsorten wegen ihres Gehaltes an Extractivstoffen mit Schwefelsäure an sich eine Färbung geben. Er empfiehlt daher, den Nachweis der Salpetersäure durch Diphenylamin oder Brucin zu führen. — 5) Bestimmung des Verdampfungsrückstandes, welcher nicht über 1,5 Proc. betragen, auch nicht scharf schmecken darf. Der Verdampfungsrückstand von Schnellssig beträgt etwa 0,5 Proc.

100 ccm des Essigs werden in einer gewogenen Platinschale oder Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bezw. eingetrocknet. Wenn dem äusseren Anschein nach die Trocknung auf dem Wasserbade nicht mehr fortschreitet, so wird gewogen. In der Mehrzahl der Fälle wird das Gewicht die Zahl 1,5 g nicht erreichen. Sollte das jedoch der Fall sein, so muss der Rückstand bei 100° bis zu konstantem Gewichte getrocknet werden. Der so erhaltene Verdampfungsrückstand ist zunächst zu schmecken, wobei sich kein scharfer, von Pfeffer, Capsicum und ähnlichen scharfen Substanzen herrührender Geschmack

zeigen darf. Alsdann ist der Rückstand zu veraschen, und zwar wendet man hierzu zunächst eine recht kleine Flamme an und steigert die Hitze allmählich, bis die Asche ziemlich weiss gebrannt ist. Man befeuchtet dieselbe mit Wasser und taucht in die Mischung rothes Lackmuspapier. Dasselbe muss deutlich geläut werden. Die Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an freier Mineralsäure, namentlich Schwefelsäure, im Essig. Bei normalem Essig nämlich werden erhebliche Mengen von Calciumacetat und Magnesiumacetat im Rückstand sich befinden, welche beim Veraschen zunächst in Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, später in Calciumoxyd und Magnesiumoxyd übergehen würden, welche beide auf rothes Lackmuspapier alkalisch reagiren. Enthielt der Essig auch nur einigermaßen erhebliche Mengen freier Salzsäure oder Schwefelsäure, so würde die Asche lediglich aus Chloriden oder Sulfaten bestehen und neutral, bezw. sauer reagiren. — 6) Der Essig soll in 100 Theilen = 6 Theile Essigsäure enthalten; 10 ccm Essig müssen daher 10 ccm Normalkalilauge sättigen. Man misst mittels einer Vollpipette 10 ccm Essig in ein Kölbchen ein, fügt etwas Wasser und 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und lässt nun so lange Normalkalilauge zufließen, bis durch einen zufließenden Tropfen etwa 2—3 Minuten andauernde Rothfärbung erzeugt wird. Hierzu sollen 10 ccm Normalkalilauge erforderlich sein. Da 1 ccm der Normalkalilauge (= 0,056 g KOH enthaltend) genau 0,06 g Essigsäure sättigen, so wird damit verlangt, dass in 100 ccm Essig 6 g Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) enthalten sind.

Die von dem Arzneibuch angegebenen Prüfungen reichen zur Charakterisirung des gewünschten Präparates vollkommen aus; da jedoch Essig in vielen Apotheken Gegenstand lebhafteren Absatzes ist, so sei noch auf einige allgemeine Prüfungen aufmerksam gemacht:

**Arsen** kann vorhanden sein, wenn der Essig aus Holzeisig bereitet oder damit verstärkt wurde. Man versetzt ca. 10 ccm des Essigs mit soviel Kaliumpermanganat, als solches schnelle Zersetzung erfährt, giebt dann in einen 15 cm langen Probircylinder ca. 5 ccm des Essigs, 2 ccm verd. Schwefelsäure und ein Stückchen chemisch reines Zink, verschliesst den Cylinder locker mit einem gespaltenen Kork, in dessen Spalt man einen mit Silbernitrat- oder Kupfervitriollösung angefeuchteten Streifen Pergamentpapier eingeklemmt hat und stellt eine Stunde bei Seite. Eine Schwärzung des Papierstreifens deutet auf Arsen.

In diesem Falle wäre natürlich ein genauerer Nachweis zu führen: Man würde 100—200 ccm Essig mit 30—50 ccm reiner arsenfreier Salzsäure versetzen, eine Messerspitze chloresäuren Kalis zufügen und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter bisweiligem Zusatz von Wasser auf ein kleines Volumen verdampfen und die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate prüfen.

**Salicylsäure**, welche dem Essig als Conservierungsmittel bisweilen zugesetzt wird, erkennt man daran, dass derselbe auf Zusatz von Eisenchlorid violette Färbung annimmt. Salicylsäure enthaltende Essige dürfen pharmazeutisch nicht verwendet werden.

**Gerbsäure** kommt gelegentlich aus neuen eichenen Fässern in den Essig. Eisenchlorid erzeugt in einem solchen Essig grauviolette Färbung.

**Oxalsäure**, welche angeblich im Essig angetroffen wurde, erkennt man daran, dass der mit Ammoniak übersättigte Essig auf Zusatz von Calciumchlorid einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag giebt.

**Freie Mineralsäuren** kommen heute nur höchst selten im Essig vor, waren früher aber eine häufigere Verfälschung. Ein Essig, der die Proben des Arzneibuches aushält, enthält weder freie Salzsäure, noch Schwefelsäure, noch Salpetersäure. Trotzdem seien folgende Prüfungen angeführt:

Chiappe setzt dem Essig etwas Methyl-Violett<sup>1)</sup> (Methylanilinviolett) hinzu, dessen Farbe durch Mineralsäuren in Himmelblau übergeht.

<sup>1)</sup> Man benutzt zweckmässig eine Lösung von 0,1 Methylviolett (B. 2. No. 56 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld) in 1000 Wasser.



Lunge setzt zu dem verdächtigen Essig etwas Methyl-Orange; bei Anwesenheit von Mineralsäuren tritt Rothfärbung ein.

Freie Salzsäure weist man dadurch nach, dass man den betreffenden Essig destillirt und das Destillat mit Silbernitrat auf Chlor prüft.

Freie Schwefelsäure. Man bringt nach Runge mehrere Tropfen des Essigs in ein Porzellanschälchen, giebt einige Körnchen Zucker dazu und stellt die Schale auf ein Wasserbad. Der Essig verdampft und hinterlässt einen dunkelbraunen oder schwarzen Fleck, wenn er freie Schwefelsäure enthielt, weil der Zucker von der Schwefelsäure verkohlt wird.

Indessen ist zu beachten, dass kleine Mengen von freier Schwefelsäure durch das Schwefeln der Fässer in den Essig hineingelangen können.

Da Essig bisweilen zu Saturationen verschrieben wird, so ist es zur Vermeidung von Unzuträglichkeiten nothwendig, sich zu vergewissern, welche Färbung der hierzu benutzte Essig nach dem Neutralisiren annimmt, und in dieser Beziehung sich selbst eine gewisse Färbung als normale festzusetzen. Sonst kann es vorkommen, dass der Patient einmal eine gelbliche, ein anderes Mal eine röthliche Mixtur erhält.

**Bestimmung freier Mineralsäuren nach Hilger.** Ist in einem Essig mit Hilfe von Methylviolett die Gegenwart von freier Schwefelsäure oder freier Salzsäure nachgewiesen, so verfährt man zur quantitativen Bestimmung nach Hilger (Arch. f. Hygiene 1888. 448) wie folgt: 20 ccm Essig werden mittels der Tüpfelprobe unter Verwendung neutralen Lackmuspapieres mit Normalalkali vollkommen neutralisirt. Man verdampft alsdann die neutrale Flüssigkeit bis auf den  $\frac{1}{10}$  Theil, versetzt mit einigen Tropfen Methylviolettlösung, verdünnt bis auf etwa 3—4 ccm mit Wasser und titrirt heiss mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergange, welcher sehr scharf eintritt. Die verbrauchte Normalschwefelsäure wird vom verbrauchten Normalalkali abgezogen und der Rest von Normalalkali auf die vorhandenen Mineralsäuren berechnet. Beispiel: 20 ccm Essig erforderten zur Neutralisation = 15,3 ccm Normalalkali. Verbrauch an Normalschwefelsäure in der koncentrirten Flüssigkeit bis zur Blaufärbung = 13,3 ccm, Differenz ist = 2 ccm; mithin enthalten 20 ccm Essig = 0,1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche 2,04 ccm Normalalkali zur Neutralisation verlangen. Weniger als 0,05 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lassen sich so nicht mehr mit Sicherheit bestimmen.

**Essigale im Essig.** Schon auf S. 12 war bemerkt worden, dass im Essig nicht selten die als Essigälchen bekannten Thierchen vorkommen. Man erkennt sie sehr deutlich mit blossem Auge, wenn man sorgfältig zusieht. Mikroskopisch findet man die Essigälchen, wenn sie nur vereinzelt vorkommen, sehr schwer, am besten noch im hängenden Tropfen oder im hohlen Objektglase, oder indem man eine grössere Menge Essig abfiltrirt und die letzten auf dem Filter verbliebenen Reste mit schwacher Vergrösserung (20fach) untersucht. Die Essigälchen gelten nicht als unbedingt schädlich, immerhin dürfen sie in einem guten Essig nicht vorkommen. Essig mit viel Essigälchen ist als ekelerregend zu verwerfen. Haben sich jedoch in einem Essig solche Essigälchen angesiedelt, so können sie durch Erhitzen des Essigs auf 60° C. getödtet werden. Ueber die Schädlichkeit bez. Unschädlichkeit der Essigälchen vgl. D. Med. Ztg. 1890 No. 3.

Die Bestimmung des Essigsäuregehaltes im Essig lässt sich durch das spec. Gewicht des Essigs, welches sich zwischen 1,008 und 1,015 bewegt, deswegen nicht ausführen, weil der Essig ja keineswegs eine blosse Auflösung von Essigsäure in Wasser darstellt, vielmehr ausserdem noch wechselnde Mengen von Extraktiv- und mineralischen Stoffen enthält. Das Arzneibuch lässt daher den Essigsäuregehalt durch Titration bestimmen. In den Essigfabriken benutzt man für den gleichen Zweck das „Acetometer“ von Otto, welches die Stärke des Essigs mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 Proc. angiebt.

Das Otto'sche Acetometer ist ein 36 cm langer und 2,0 cm weiter, einem Probirglase ähnlicher Glaszylinder mit zwei verschiedenen Theilungen. Bis zur Marke *a* fasst er 1 ccm Wasser, zwischen den Marken *a* und *b* 10 ccm Wasser.

Zwischen je zwei der darüber befindlichen numerirten Marken ist ein Raum für 2,08 ccm Wasser, entsprechend dem Volum von 2,07 g Aetzammon von 1,369 Proc. Ammongehalt. Je 2,07 g dieser Ammonflüssigkeit entsprechen nämlich 0,1 g Essigsäurehydrat. Der Gebrauch dieses Acetometers ist folgender: Bis zur Marke *a* füllt man Lackmustinktur, den Raum zwischen *a* und *b* mit dem Essig,

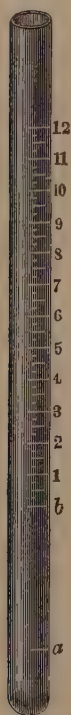


Fig. 6. Otto's Acetometer.

mischt und setzt nun von der ammoniakalischen Probeflüssigkeit unter leichtem Agitiren so lange hinzu, bis die blaue Lackmusfarbe deutlich hervortritt. Die Zahl des Procentgehaltes des Essigs an Essigsäure wird durch das Niveau der Flüssigkeit angegeben. Schneidet das Niveau bei 6 ab, so enthält der Essig 6 Proc. Essigsäure, schneidet es an dem Theilstriche in der Mitte, zwischen 5 und 6 ab, so enthält der Essig 5,5 Proc. Die Probeflüssigkeit zu diesem Acetometer wird gemischt aus

13,6 g Ammon von 0,959 sp. Gew. (b. 17,5° C.) und 86,4 g Wasser,  
14,0 g " " 0,960 " " " " 86,0 g " "

**Unterscheidung der Essigarten.** — Bieressige sind meist von bräunlichgelber Farbe und geben zur Extraktstärke eingedampft einen Rückstand von ziemlich bitterem Geschmack (wegen Hopfengehaltes). Der Verdampfungsrückstand übersteigt oft 2 Proc. Fruchtessige liefern verhältnissmässig grosse Mengen trockenen Verdampfungsrückstand (über 2 Proc.) und auch viel Aschenbestandtheile (über 0,03 Proc.). Ihre Verdampfungsrückstände in Wasser gelöst geben mit Bleiessig gewöhnlich farbige, nicht rein weisse Niederschläge.

Malzessig reducirt leicht kalische Kupferlösung und enthält Calciumphosphat, durch Ammon fällbar; ferner Dextrin, durch Alkohol fällbar.

Schnelllessig giebt abgedampft die geringste Menge Extrakt (ca. 0,5 Proc.).

Stärkezuckeressig, Malzessig und Bieressig geben bis auf  $\frac{1}{40}$  ihres Volums eingedampft mit einem 10-fachen Vol. Weingeist gemischt einen Niederschlag von Dextrin.

Weinessig enthält Weinstein, aber auch Essige aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten werden durch Zusatz von Weinstein und Hefe in die weinige Gährung versetzt und dann in sog. Weinessig verwandelt. Aus Rothwein bereitet ist er roth. Durch Filtration über Knochenkohle oder durch Erwärmen mit abgerahmter Milch kann

ein solcher Essig entfärbt werden. Der getrocknete Verdampfungsrückstand des echten Weinessigs übersteigt nicht 1,5 Proc. Chemisch indessen lässt sich die Echtheit von Weinessig nicht nachweisen. (Pharm. Ztg. 1889. 14.)

**Aufbewahrung.** Der Kaufmann hält den Essig in Fässern, der Pharmaceut aber in geschlossenen Glasgefässen, Glasflaschen. In diesen Gefässen hält er sich lange Zeit gut, wofern er noch kleine Mengen unzersetzten Weingeistes enthält, auf welchen oxydirend einzuwirken der Sauerstoff der damit in Berührung kommenden Luft bez. das Essigsäureferment Gelegenheit findet. Ist diese unbedeutende Menge Weingeist nicht vorhanden, so erstreckt sich die Oxydation auf die Essigsäure, der Essig wird trübe und auch im Essigsäuregehalt schwächer. In Glasgefässen ist er vor Sonnenlicht zu bewahren, welches die Entwicklung der Essigälchen begünstigt. In einem 6proc. Essig ist die Entwicklung dieser Thierchen sehr erschwert, sie werden daher in dem officinellen Essig selten angetroffen werden.

Frisch bereiteter Essig hat einen rohen bez. wilden Geschmack. Im Verlaufe der Aufbewahrung tritt Essigätherbildung in dem Essig ein, wodurch Geschmack und Geruch angenehmer werden. Für Handverkaufszwecke ist es daher durchaus rationell, dem Essig für jedes Liter einen Zusatz von 3–5 Tropfen Essigäther zu machen.

**Gebrauch und Anwendung.** Der Essig dient gegenwärtig fast nur noch zur Bereitung der medicinischen Essige, nur selten noch wird er zu Saturationen verwendet. Innerlich, mit Wasser verdünnt genommen, event. mit Zusatz von Zucker, wirkt der Essig durstlöschend. Kleinere Dosen regen die Verdauungsthätigkeit an, grössere Dosen setzen Pulsfrequenz, Körpertemperatur und Blutdruck herab. Uebermässige Dosen, längere Zeit fortgebraucht, erzeugen Verdauungsstörungen, Abmagerung, Blutarmuth und begünstigen die Phthisis.

Aeusserlich wird er zu Umschlägen bei Quetschungen, Blutunterlaufungen, bei fauligen und schlecht eiternden Wunden, als Zusatz zu Gurgelwässern bei Anschwellung der Halsmandeln, chronischer Halsentzündung, aufgelockerten Schleimhäuten, scorbutischem Zahnfleisch, ferner zum Aufziehen in die Nase gegen Nasenbluten, zu Einspritzungen gegen Blutungen der Gebärmutter etc., als Klystirzusatz bei Verstopfung, Hirnkongestion, Wurmleiden, Darmblutung angewendet. Mit 3 Proc. reiner Carbolsäure durchgeschüttelt und filtrirt, ist er ein vorzügliches Waschmittel bei Krätze und Räude.

Das häufige Aufathmen von Essigdämpfen, das Athmen in Räumen, wo Essigsäuredämpfe anhaltend entweichen, wie in Räumen der Essigfabriken, ist den Athmungsorganen nachtheilig. Blasse Gesichtsfarbe, Bluthusten, Lungensucht sind die Folgen davon. Nicht häufige Räucherungen durch Essigdämpfe, um eine Reinigung der Zimmerluft zu bewirken, sind jedenfalls unschädlich, aber nur von bedingtem Nutzen.

## Acetum aromaticum.

**Aromatischer Essig.** Vierräuberessig. Pestessig. Acetum aromaticum. Acetum bezoardicum. Acetum prophylacticum. (Acetum britannicum.) Vinaigre antiseptique ou aromatique ou des quatre voleurs. Aromatic vinegar. Antiseptic vinegar.

Zu bereiten aus: Zimmtöl, Wacholderöl, Lavendelöl, Pfefferminzöl, Rosmarinöl je 1 Th.; Citronenöl, Nelkenöl je 2 Th.; Weingeist 450 Th.; verdünnter Essigsäure 650 Th.; Wasser 1900 Th. — Die Oele werden in dem Weingeiste gelöst, die Säure und das Wasser hinzugefügt, die trübe Mischung acht Tage stehen gelassen, inzwischen häufig geschüttelt, alsdann filtrirt.

Aromatischer Essig ist eine klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem und saurem Geruche, welche sich ohne Trübung mit Wasser in allen Verhältnissen vermischen lässt.

Diese Vorschrift liefert eine Flüssigkeit, welche dieselben aromatischen ätherischen Oele enthält, wie der aromatische Essig nach Vorschrift der vorigen Pharmacopoe bereitet, von diesem aber in Betreff des Weingeist-, Essigsäure- und Wasser-Gehaltes bedeutend abweicht, indem das Gewicht dieser Flüssigkeiten über  $1\frac{1}{2}$  mal vermehrt worden ist. Der Zweck dieser Abänderung ist eine vollständigere Ausnutzung jener aromatischen Oele, von denen nach der vorhergehenden Vorschrift ein ziemlich grosser Theil abgeschieden und durch die Filtration des Essiggemisches beseitigt wurde. Im Uebrigen ist dieser aromatische Essig bedeutend kräftiger als der nach der österreichischen Pharmacopoe bereitete, welcher ein Auszug aromatischer Kräuter, Wurzeln etc. ist. Seitens des Publikums würde der aromatische Essig vielleicht mehr Beachtung finden, wenn er nicht ungefärbt wäre. Seine desinficirende Wirkung würde gewonnen haben, wenn man Thymianöl oder Thymol, oder auch Phenol unter seine Bestandtheile aufgenommen hätte. Der Gehalt an Essigsäure beträgt etwa 6,50/0.



Die Anwendung dieses aromatischen Essigs besteht im Waschen der Hände, des Halses und Gesichtes, im Besprengen heisser Steine oder Eisenplatten und Vertheilen des Dampfes in den desinfektionsbedürftigen Räumen. Man kann ihn in Fläschchen bei sich tragen und dann öfter daran riechen oder etwas auf die Hand giessen, verreiben und dann vorsichtig daran riechen.

Den Namen Vierräuberessig (*Vinaigre des quatre voleurs*) soll der Pestessig daher erhalten haben, dass 4 Männer zur Zeit einer Pest in Marseille unter dem Scheine der Hülfeleistung die Pestkranken ausplünderten und sich durch diesen Essig vor Ansteckung schützten. Nach Ansicht Anderer soll der Name Räuberessig aus einer Verzerrung des Namens Einreibeessig, Vierräuberessig aus einer solchen der Bezeichnung „für Einreiben ein Essig“ entstanden sein. Vor zwei Jahrhunderten unterschied man ein *Acetum bezoardicum* und ein *Acetum prophylacticum*. Ersteres enthielt vordem auch Bestandtheile des Theriaks. Vor 200 Jahren hatte man diesen Essig im Lager der Schweden zu Tribsees (bei Stralsund) und zu Colberg gegen das Pestfieber mit vielem Erfolge angewendet, wodurch er in Ruf und allgemein als Pestmittel in den Gebrauch kam.

## **Acetum pyrolignosum crudum.**

**Rohrer Holzessig.** *Acetum lignicum. Acide pyroligneux. Vinaigre de bois. Pyroligneous acid. Vinegar from wood.*

Braune, nach Theer und zugleich nach Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit, aus welcher beim Aufbewahren theerartige Substanzen sich abscheiden; in 100 Theilen mindestens 6 Theile Essigsäure enthaltend.

1 Raumtheil roher Holzessig, mit 1 Raumtheile Wasser verdünnt und filtrirt, darf sowohl durch Baryumnitrat-, als auch durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser aber überhaupt nicht verändert werden. 10 ccm Holzessig dürfen, nach Zusatz von 10 ccm Normal-Kalilauge, nicht alkalisch reagiren.

## **Acetum pyrolignosum rectificatum.**

**Gereinigter Holzessig.** *Rektificirter Holzessig. Acidum pyrolignosum rectificatum.*

Gelbliche Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruche und Geschmacke, in 100 Theilen mindestens 5 Theile Essigsäure enthaltend. — Gereinigter Holzessig darf sowohl durch Baryumnitrat-, als auch durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend getrübt, durch Schwefelwasserstoffwasser aber überhaupt nicht verändert werden. — 10 ccm gereinigter Holzessig müssen mindestens 8,4 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern. — Wird 1 ccm gereinigter Holzessig mit 9 ccm Wasser und darauf mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure gemischt, so muss dieses Gemisch 20 ccm Kaliumpermanganatlösung in 5 Minuten vollständig entfärben.

**Geschichtliches.** Der Holzessig war schon den alten Aegyptern bekannt, welche ihn zum Einbalsamiren der Todten verwendeten. Schriftsteller der alten Griechen und Römer erwähnen ihn, Plinius der Aeltere (50 n. Chr.) bei Beschreibung der Darstellung des flüssigen Holztheeres, das *Kédqior* oder Cedrium. Die damalige Bereitung des Holzessigs scheint von der heutigen älteren und noch hier und da gebräuchlichen Methode wenig verschieden gewesen zu sein, denn Plinius sagt in seiner *Historia naturalis* Lib. 11, de pice: *Pix liquida in Europa ex teda coquitur, navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum ejus concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet. Primus sudor aquae modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur.*

**Bestandtheile des Holzessigs.** Bei der trocknen Destillation der Brennstoffe entstehen eine grosse Anzahl von flüchtigen Substanzen, welche man nach ihren physikalischen Eigenschaften in gasförmige, flüssige und theerartige einzutheilen pflegt. Als nicht flüchtiger Rückstand hinterbleibt Kohle nebst den in ihr enthaltenen unorganischen Salzen (die Asche). Die Destillationsprodukte der Steinkohlen sind im Allgemeinen die nämlichen wie die bei der Destillation des Holzes gewonnenen. Indessen zeigt sich dabei doch der Unterschied, dass bei der Destillation der Steinkohlen die an Wasserstoff und Sauerstoff reichen Glieder der Methanreihe auf ein Minimum herabsinken, während dieselben bei der Destillation des Holzes erheblich vermehrt sind. — Wird Holz der trocknen Destillation unterworfen, so entweichen zunächst bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr condensirbare Gase (die gasförmigen Produkte); alsdann erhält man ein saures wässriges Destillat, den sog. Holzessig, endlich destillirt Theer über (Holztheer), während im Rückstand Kohle nebst Asche verbleibt. Die nachfolgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die wichtigsten Destillationsprodukte des Holzes.

#### I. Gasförmige Produkte (Leucht- und Heizgas).

Wasserstoff $H_2$	Kohlenoxyd $CO$
Methan $CH_4$	Kohlensäure $CO_2$
Aethylen $C_2H_4$	*Benzol $C_6H_6$
Acetylen $C_2H_2$	*Toluol $C_7H_8$
Propylen $C_3H_6$	*Xylol $C_8H_{10}$
Butylen $C_4H_8$	*Naphthalin $C_{10}H_8$

#### II. Flüssige Produkte (Holzessig).

Wasser $H_2O$	Methylalkohol $CH_3O$
Ameisensäure $CH_2O_2$	Methylacetat $C_2H_3O_2CH_3$
Essigsäure $C_2H_4O_2$	Allylalkohol $C_3H_6O$
Propionsäure $C_3H_6O_2$	Aceton $C_3H_6O$
Buttersäure $C_4H_8O_2$	Furfurol $C_5H_4O_2$
Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$	Ammoniaksalze
Capronsäure $C_6H_{12}O_2$	Organische Basen
Crotonsäure $C_4H_6O_2$	Phenole
Angelikasäure $C_5H_8O_2$	Theerige Substanzen.

#### III. Theerartige Produkte (Holztheer).

Benzol $C_6H_6$	Carbolsäure $C_6H_5O$
Toluol $C_7H_8$	Kresole $C_7H_7O$
Xylol $C_8H_{10}$	Xylenole $C_8H_9O$
Styrol $C_8H_8$	Brenzkatechin $C_6H_6O_2$
Naphthalin $C_{10}H_8$	Guajakol $C_7H_8O_2$
Reten $C_{18}H_{18}$	Kreosol $C_8H_{10}O_2$
Paraffine $C_{20}H_{42} - C_{22}H_{44}$	Brandharze.

#### IV. Holzkohle.

Kohlenstoff (85%). Feuchtigkeit 12%. Asche 3%.

In der Praxis ist die Scheidung natürlich keine so vollkommene wie auf dem Papier. Man wird in der Gruppe I auch Bestandtheile der Gruppe II und III wiederfinden und vice versa.

\*) Diese an sich flüssigen bezw. festen Kohlenwasserstoffe sind nur in geringen Mengen vorhanden.

Die Gesamtheit der gasförmigen Produkte findet Verwendung als Leucht- oder Heizgas. Zu Heizzwecken kann das Holzgas direkt verwendet werden. Zu Leuchtzwecken ist es seiner geringen Leuchtkraft wegen direkt weniger geeignet. Die Leuchtkraft steigt jedoch selbst über diejenige des Steinkohlengases hinaus, wenn das Gas überhitzt wird. Es bilden sich dann sog. schwere Kohlenwasserstoffe, welche die Leuchtkraft des Gases bedingen.

Der Holzeßig enthält neben Wasser als wesentliche Bestandtheile Essigsäure (6—9 Proc.), Methylalkohol (6—10 Proc.) und Aceton. Daneben wechselnde Mengen theerartiger Bestandtheile, die zum Theil sich ausscheiden, zum Theil gelöst bleiben. Er wird im Wesentlichen auf Essigsäure und Methylalkohol verarbeitet.

Der Holztheer hat je nach der Art des Holzes, aus dem er gewonnen wurde, und der Leitung des Destillationsprocesses abweichende Zusammensetzung. Vom Steinkohlentheer unterscheidet er sich durch das Fehlen der in diesem vorkommenden Basen (Anilin und Chinolinbasen). Der Holztheer wird meist zu technischen Zwecken, der Buchenholztheer wesentlich zur Darstellung von Kreosot und Guajakol verwendet.

Die Kohle dient fast ausschliesslich zu technischen Zwecken (Heizung, Schiesspulverfabrikation u. s. w.).

**Darstellung.** Die Verkohlung des Holzes geschieht nach zwei von einander verschiedenen Methoden.

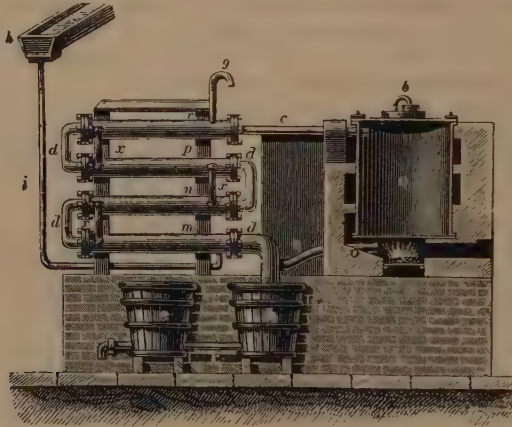


Fig. 7.

1. Verkohlung in Meilern. Bei dieser ist die Gewinnung der Holzkohle die Hauptsache; Gewinnung von Holzeßig und Holztheer bleibt Nebensache: Holz wird in grossen Haufen aufgeschichtet, diese mit Erde und Rasen bedeckt und hierauf angezündet. Durch Ab- und Aufdecken der Rasenstücke wird die Verbrennung so geregelt, dass sie nur eine unvollständige ist. Die sich condensirenden Verkohlungsprodukte (Holzeßig und Theer) werden durch Rinnen, welche am Grunde des Meilers vorgerichtet sind, abgeleitet. Die Meilerverkohlung liefert die beste Holzkohle, doch geht von den flüchtigen Nebenprodukten der unvollständigen Verkohlung die Hauptmenge verloren. Man hat versucht, diesem Uebelstande durch Konstruktion sog. Meileröfen abzuhelfen, doch ist die in diesen gewonnene Kohle nicht von der Güte der Meilerkohle.

2. Verkohlung in Retorten wird angewendet, wenn es sich in erster Linie darum handelt, die flüchtigen Destillationsprodukte zu gewinnen. Die gleichzeitig erzeugte Holzkohle ist dichter und der Meilerkohle gegenüber minderwerthig. Die Retorten sind entweder horizontal liegende wie die in den

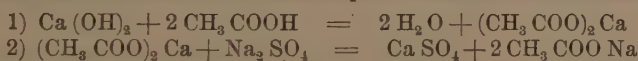


Gasfabriken benutzten oder es sind stehende Cylinder aus Schwarzblech. Den letzteren Fall veranschaulicht vorstehende Figur No. 7. Die stehende Retorte *a* wird durch Aufheben des Deckels *b* mit Holz beschickt und erhitzt. Die flüchtigen Produkte entweichen durch das Rohr *c* in das Kühlsystem *d*, *m*, *n*, *x*, *p*, *r*, *g*, welches aus dem Reservoir *h* durch *i* mit kaltem Wasser gespeist wird. Die nicht kondensirbaren gasigen Produkte (CO, CH<sub>4</sub> etc.) werden durch *o* in die Feuerung geleitet, während die flüssigen Antheile in die durch *k* mit einander communicirenden Vorlegegefäße *h* und *e* abfließen und durch den in *e* befindlichen Hahn entleert werden können. Von Einfluss auf die Ausbeute ist die Art des Erhitzens. Bei recht langsam vorschreitender Erhitzung werden mehr gasige Produkte, bei rascher Erhitzung mehr flüssige Produkte gebildet. Ebenso ist die Ausbeute abhängig von der Art des zu verkohlenden Holzes. Es geben etwa:

	Kohle	Theer	Holzessig
Fichtenholz trocken	21 Proc.	12 Proc.	42 Proc.
Birken- und Buchenholz trocken	24 „	9 „	44 „

Gegenwärtig werden auch Sägespäähne und ausgelaugte Farbbehölzer der trocknen Destillation unterworfen.

**Verarbeitung des Holzessigs.** Der Holzessig wird in der Regel zur Gewinnung von Methylalkohol, Aceton, namentlich aber von Essigsäure oder essigsäuren Salzen verarbeitet. Zunächst unterwirft man ihn einer Destillation: die zuerst übergehenden 10 Proc. werden als roher Holzgeist, roher Methylalkohol, Holzspiritus in den Handel gebracht. Die weiter übergehenden 80 Proc. werden auf Essigsäure verarbeitet. Entweder sättigt man das essigsäure Destillat zunächst mit Aetzkalk und setzt das entstehende Calciumacetat mit Natriumsulfat um, wobei sich unlöslicher Gips und lösliches Natriumacetat bilden:



oder man sättigt das essigsäure Destillat direkt mit Soda und erhält alsdann natürlich ohne Weiteres ebenfalls Natriumacetat. Die Natriumacetatlauge geben nach dem Einengen bis auf 1,35 spec. Gew. krystallisirtes Natriumacetat. Dasselbe ist durch beigemengte theerige Verunreinigungen stark braun bis braunroth gefärbt und wird deshalb „Rothsalz“ genannt. Dieses Rothsalz ist das wichtige Ausgangsmaterial zur Darstellung der Hauptmengen Essigsäure, welche gegenwärtig verbraucht werden. Um es von den anhaftenden Theerbestandtheilen zu reinigen, wird es in eisernen Pfannen sehr allmählich bis zum Schmelzen erhitzt und einige Zeit bei 260° gehalten. Dabei verflüchtigen sich die verunreinigenden Theerbestandtheile zum Theil, zum Theil verbrennen sie dabei zu Kohlensäure. Die Operation gilt als beendet, wenn sich eine gezogene Probe in Wasser ohne Färbung auflöst. Das Erhitzen hat mit Vorsicht zu geschehen; namentlich ist ein Ueberschreiten der Temperatur von 260° C. zu vermeiden, weil sonst durch Bildung von Aceton Verluste eintreten und durch Entzündung der dabei sich entwickelnden Dämpfe Explosionen erfolgen können. Das so von Brandharzen befreite rohe Natriumacetat wird später mit Schwefelsäure destillirt und liefert nunmehr eine Essigsäure von solcher Reinheit, dass deren Verwendung in verdünntem Zustande als Essig (Mollerat's Essig) möglich ist.

Verhältnissmässig geringe Mengen des rohen Holzessigs werden in un verarbeitetem (naturellem) Zustande in den Handel gebracht und dienen zu Konservierungszwecken (zum Räuchern von Fleisch und Fleischwaaren). Ein solcher roher, un verarbeiteter Holzessig ist das *Acetum pyrolignosum crudum* des deutschen Arzneibuches. — Ausser diesem hat das Arzneibuch auch noch ein *Acetum pyrolignosum rectificatum* aufgenommen. Man gewinnt dieses Präparat, indem man den rohen Holzessig aus Glasretorten destillirt und das Destillat so lange (80—90 Proc.) auffängt, als es nicht stark gefärbt ist. Da der rohe Holzessig

kein einheitlicher Körper ist, und die in ihm enthaltenen Substanzen sehr verschieden flüchtig sind, so ist das bei jeder Operation erhaltene Destillat zu mischen und nur in seiner Gesamtheit als rektificirter Holzessig zu verwenden. Durch die Rektifikation wird ein grösserer Theil der schwerer flüchtigen Theer-antheile zurückgehalten; gleichzeitig aber wird das Destillat ärmer an Essigsäure, da mit den Wasserdämpfen nur ein Theil der Essigsäure sich verflüchtigt, ein anderer erheblicher Theil aber im Destillationsrückstande verbleibt. Diesem Umstande hat das Arzneibuch dadurch Rechnung getragen, dass für den rohen Holzessig ein Minimalgehalt an Essigsäure von 6 Proc., für den rektificirten Holzessig dagegen ein solcher von nur 5 Proc. Essigsäure gefordert wird.

**Eigenschaften.** a) Der rohe Holzessig bildet eine braune klare, zugleich nach Theer und Essigsäure riechende Flüssigkeit von saurem und theerartigem (bitterlichem) Geschmacke, aus welcher sich im Verlauf der Aufbewahrung theerartige Massen abscheiden, die sich zum Theil an den Wandungen, zum Theil an dem Boden der Glasgefässe ablagern. Das spez. Gewicht bei 15° C. ist 1,020—1,035.

b) Der gereinigte Holzessig bildet eine gelbliche, klare Flüssigkeit von ebenfalls brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack. Im Verlaufe der Aufbewahrung ist zwar sichtbare Abscheidung von Theer nicht wahrzunehmen, aber es kann ein Nachdunkeln der ursprünglich nur wenig gefärbten Flüssigkeit eintreten. Es empfiehlt sich nicht, einen so veränderten Holzessig nochmals durch Destillation zu reinigen, vielmehr ist es in solchem Falle geboten, eine neue Menge rohen Holzessigs der Destillation zu unterwerfen. Den dunkel gewordenen gereinigten Holzessig pflegt man einem grösseren Vorrath von rohem Holzessig beizumischen.

**Prüfung.** a) Des rohen Holzessigs. 1) Man mischt etwa 50 ccm des Holzessigs mit 50 ccm Wasser, filtrirt, falls eine Trübung entstehen sollte, bringt von dem Filtrat etwa je 10 ccm in zwei Reagenzgläser und fügt nun zu dem Inhalt des einen etwas Baryumnitrat-, zu dem andern etwas Silbernitratlösung hinzu. Es darf durch beide Reagentien nur opalisirende Trübung hervorgerufen werden. Das Arzneibuch lässt daher geringe Menge von Schwefelsäure und Salzsäure bez. Chloriden zu. Die Reaktion mit Silbernitrat ist bald zu beobachten, da nach einiger Zeit (beim Erhitzen sehr schnell) Reduktion des Silbernitrates erfolgt. — 2) Weitere 10 ccm mischt man mit 10 ccm kräftigen Schwefelwasserstoffwassers: es darf überhaupt keine Veränderung eintreten. Ein schwarzer Niederschlag würde auf Blei oder Kupfer, ein weisser auf Zink hinweisen. Bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen würde Ausscheidung von Schwefel erfolgen. Schwefelausscheidung, die nach Verlauf längerer Zeit erst eintritt, könnte jedoch auch durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf den Schwefelwasserstoff bedingt sein. Lässt sich in der dunklen Flüssigkeit ein etwa entstandener Niederschlag nicht gut beobachten, so filtrirt man ab und untersucht die auf dem Filter hinterbliebenen Antheile. — 3) Zur Feststellung des vorgeschriebenen Säuregehaltes pipettirt man 10 ccm Holzessig in ein Kölbchen, lässt 10 ccm Normal-Kalilauge zufließen, mischt gut durch und prüft nun mittels rothen und blauen Lackmuspapieres. Rothcs Lackmuspapier darf noch nicht gebläut werden, d. h. der rohe Holzessig soll mindestens 6 Proc. Essigsäure enthalten. Eine Titration unter Benutzung eines Indikators wie z. B. Phenolphthalein ist wegen der dunklen Färbung des Holzessig nicht gut ausführbar.

Der rohe Holzessig hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbade etwa 5—10 Proc. flüssigen Theer; sein spez. Gewicht schwankt zwischen 1,020—1,035.

b) Des gereinigten Holzessigs. 1) Die Prüfung auf Schwefelsäure, Chlor und Metalle erfolgt wie beim rohen Holzessig angegeben, aber in dem unverdünnten Präparate.

2) Die Bestimmung des Essigsäuregehaltes. Man bringt 10 ccm gereinigten Holzessig in ein Kölbchen, fügt 20—30 ccm Wasser sowie 4—5 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titirt mit Normal-Kalilauge bis zur bleibenden

**Rothfärbung.** Es sollen zur Neutralisation mindestens 8,4 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden.

1 ccm Normal-Kalilauge sättigt 0,06 g Essigsäure,  $C_2H_3O_2$ , 8,4 ccm Normal-Kalilauge sättigen also  $8,4 \times 0,06$  g, d. i. 0,504 g Essigsäure. Daraus ergibt sich, dass der gereinigte Holzeßsig rund 5 Proc. Essigsäure enthalten muss. Die Forderung ist leicht zu erfüllen. Der rohe Holzeßsig enthält etwa 8—9 Proc. Essigsäure; durch die Rektifikation geht der Essigsäuregehalt um etwa 1 Proc. zurück, so dass er immer noch 7—8 Proc. beträgt. Man hätte diesen Absatz nur gleich gründlich ändern sollen in dem Sinne, dass man auch einen Maximalgehalt an Essigsäure festsetzte. Bei einem Präparate, welches zur Applikation auf Schleimhäute dient und von diesen resorbiert wird, ist es nicht gleichgültig, ob der Essigsäuregehalt 5 oder 8 Proc. beträgt. Wir empfehlen, aus eigener Initiative einen Maximalgehalt von 6 Proc. Essigsäure festzusetzen. 10 ccm gereinigter Holzeßsig dürfen alsdann höchstens 10 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung verbrauchen.

3) Vermischt man 1 ccm gereinigten Holzeßsig mit 9 ccm Wasser und darauf mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure, so muss dieses Gemisch 20 ccm Kaliumpermanganatlösung in 5 Minuten vollständig entfärben. Die Entfärbung wird durch Reduktion des Kaliumpermanganats zu Manganosulfat



bedingt und der freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation der vorhandenen Theerbestandtheile (Phenole etc.) verbraucht. Würde die Entfärbung nicht eintreten, so läge der Verdacht nahe, dass das betreffende Präparat mit gewöhnlichem Essig „verschnitten“ ist.

Nach der ursprünglichen Fassung des Arzneibuches sollten 100 ccm Kaliumpermanganatlösung durch 10 ccm gereinigten Holzeßsig sofort entfärbt werden. Da hier Schwefelsäure nicht zugesetzt wurde, so kam es nicht zur Bildung von Manganosulfat, sondern das Kaliumpermanganat wurde nur bis zu Mangan-superoxydhydrat  $\text{Mn O}_3 \text{H}_2$  reducirt. Man erhielt daher nicht eine klare farblose, sondern eine bräunliche, getrübe Flüssigkeit. In der jetzigen Form ist die Prüfungsvorschrift zutreffend, auch wird sie von einem regelrecht bereiteten Präparat gehalten werden.

**Aufbewahrung.** Der rohe Holzeßsig wird in der Regel in Glasflaschen oder Glasballons aufbewahrt und zwar zweckmässig an einem kühlen, dem Sonnenlichte nicht direkt ausgesetzten Orte. — Den gereinigten Holzeßsig bewahre man, da er, wie schon bemerkt, leicht nachdunkelt, vor Luft und Licht möglichst geschützt auf. Zu diesem Zwecke fülle man etwa 200 ccm fassende Flaschen von braunem Glase völlig damit an, verschliesse sie so, dass keine Luft im Gefässe bleibt, mit Kork und stelle die Flaschen an einem kühlen und vor direktem Licht geschützten Orte auf den Kopf. Dadurch wird zwar das Nachdunkeln nicht völlig verhindert, aber doch erheblich verzögert.

**Anwendung.** Der rohe Holzeßsig besitzt wegen seines Gehaltes an Holzgeist und Phenolen (Kreosot) stark fäulniswidrige und antiseptische Eigenschaften. Auf Schleimhäute und Wunden wirkt er adstringierend und sekretionsbeschränkend. Man benutzt ihn zu desinficirenden Räucherungen, zum Verbandschlaffer und jauchiger Wunden, bei Decubitus, Frostbeulen, zu Einspritzungen in die Vagina, mit 2—5 Theilen Wasser vermischt. Die technische Verwendung zum Räuchern von Fleisch und zu mannigfachen Konservierungszwecken ist bekannt. Innerlich wirkt der rohe Holzeßsig schon in Gaben von 10—20 g giftig; er wird daher innerlich nicht gegeben. — Der gereinigte Holzeßsig besitzt schwächere desinficirende Eigenschaften als der vorige. Trotzdem zieht man ihn wegen seines weniger intensiven Geruches bisweilen vor und benutzt ihn zu Mund- und Gurgelwässern, Pinselsäften. Innerlich wird er in Gaben von 0,5 bis 1,0 g bei Erbrechen und Magenstörungen gegeben. Verschreibt der Arzt *Acetum pyrolignosum*, so ist wahrscheinlich der rohe Holzeßsig gemeint; zum innerlichen Gebrauche ist jedoch unter allen Umständen nur der gereinigte Holzeßsig zu dispensiren.



## Acetum Scillae.

**Meerzwiebelessig.** *Acetum Scillae s. scilliticum.* Vinaigre scillitique. Vinegar of squill.

Zu bereiten aus: Mittelfein zerschnittenen, getrockneten Meerzwiebeln 5 Th., Weingeist 5 Th., verdünnter Essigsäure 9 Th., Wasser 36 Th. Die zerschnittenen Meerzwiebeln werden mit den Flüssigkeiten in einer verschlossenen Flasche 3 Tage hindurch bei 15—20° stehen gelassen, inzwischen häufig geschüttelt, alsdann ohne stärkeres Auspressen durchgeseiht und nach 24stündigem Stehen filtrirt. — Klare, gelbliche Flüssigkeit von saurem, nachher bitterem Geschmacke und säuerlichem Geruche. — 10 ccm müssen zur Sättigung 8,3 bis 8,5 ccm Normal-Kalilauge erfordern.

**Geschichtliches.** Zur Zeit Christi gebrauchte man bereits Meerzwiebelessig, denn Plinius (der Aeltere; 25 n. Chr.) erwähnt in seinen Schriften unter 28 verschiedenen Kräuterelessigen auch *Acetum Scillae* (Lib. XXIV).

**Darstellung.** Die vorliegende Vorschrift differirt nicht von derjenigen der Ph. G. II. Die Meerzwiebel des Handels enthält trotz sorgsamer Aufbewahrung in trockner Luft stets 6—10 Proc. Feuchtigkeit. Zur Darstellung eines Meerzwiebelessigs mit möglichst konstantem Gehalt ist daher eine vorherige Austrocknung, welche in dem Trockenschranke ausgeführt wird, und die Wägung der ausgetrockneten Meerzwiebel erforderlich. Durch Maceration oder Einweichung bei gewöhnlicher Temperatur findet genügende Extraktion statt. Durch Digestion, also durch Extraktion in der Wärme, würde vom Essig soviel Schleim gelöst werden, dass eine Filtration der Kolatur sehr erschwert wäre, ausserdem wird dadurch das Präparat stärker gefärbt. Die durch Maceration gewonnene Flüssigkeit wird nur durch Koliren gesammelt, keineswegs mit Hülfe der Presse, auf welchem Wege wiederum so viel Schleimtheile in die Kolatur hineinkommen würden, dass eine Filtration nur nach langer Zeit des Absetzens möglich wäre. Der geringe Weingeistzusatz befördert auch hier die Haltbarkeit des Präparats. Der nach der alten Vorschrift bereitete Meerzwiebelessig ohne Weingeistzusatz machte bei längerer Aufbewahrung häufig weisse Bodensätze, bestehend aus Kalksalzen und Schleimsubstanz. Der durch langsame Oxydation der in starker Verdünnung befindlichen Essigsäure an Säure ärmer gewordene Essig vermochte nämlich nicht die Kalksalze in Auflösung zu erhalten, nachdem er sie mit seinem ursprünglichen Säuregrade aus der Meerzwiebel aufgenommen hatte. Diese Oxydation wurde ausserdem durch den Schleim- und Zuckergehalt der Meerzwiebeln theils angeregt, theils unterstützt; heute ist sie durch den geringen Weingeistzusatz fern gehalten. Dass zur Bereitung dieses Essigs destillirtes Wasser zu nehmen ist, erscheint wesentlich, denn Brunnenwasser würde den Kalkgehalt des Meerzwiebelessigs vermehren und das spätere Abscheiden von Bodensätzen begünstigen. Das spez. Gewicht des Meerzwiebelessigs ist bei 15° C etwa = 1,020 — 1,025.

**Prüfung.** Der vorschriftsmässig bereitete Meerzwiebelessig ist schliesslich auf seinen Essigsäuregehalt zu prüfen. 10 ccm desselben werden in ein Kölbchen pipettirt, mit etwas Wasser verdünnt und unter Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung bis zur dauernden Rothfärbung mit Normal-Kalilauge titirt. Von der letzteren sollen hierzu 8,3 bis 8,5 ccm erforderlich sein. Das würde einem Gehalte von 4,98 bis 5,1% Essigsäure entsprechen. Die Zulassung eines solchen, den praktischen Verhältnissen völlig entsprechenden Spielraumes in dem Essigsäuregehalte ist durchaus zu billigen, da bei der Darstellung geringe Verdunstung sich nicht völlig ausschliessen lässt, auch die

Meerzwiebeln kleine Mengen löslicher Säuren enthalten. Ferner soll der Meerzwiebeleessig eine gelbliche Flüssigkeit darstellen, während die neue Ph. Austr. eine rothbraune fordert, obgleich die Vorschriften beider Ph. ziemlich übereinstimmen. Diese Verschiedenheit der Farbe beruht auf dem Umstande, dass in Oesterreich die rothe, bei uns in Deutschland aber die weisse Varietät der Meerzwiebel officinell ist. Nach v. Schroff's Untersuchungen soll den rothen Meerzwiebeln grössere Wirksamkeit zukommen.

**Aufbewahrung.** Ueber den Einfluss des Sonnenlichtes auf die Meerzwiebel wissen die Züchter und Sammler dieser Zwiebel zu berichten. Damit wird aber auch angedeutet, dass der Meerzwiebeleessig vor grellem Tageslicht möglichst zu schützen ist, um etwaige Veränderungen, welche auf die arzneiliche Wirkung störenden Einfluss ausüben könnten, zurückzuhalten.

**Anwendung.** Innerlich giebt man 1,0—5,0 g oder 20—100 Tropfen mehrmals täglich für sich (in Zuckerwasser) oder in Mixturen oder Sationen als harntreibendes, auswurfbeförderndes und anhydriropisches Mittel. Als sehr starke Gabe sind 5,0 g und als überaus starke Tagesgabe sind 25,0 g anzusehen. Diese Maximalgaben sind zweckmässig einzuhalten. Aeusserlich wird er in warmen Kataplasmen, Klystiren, Gurgelwässern (circa 10,0 auf 100,0) angewendet. In der pharmac. Praxis wird er bei der Bereitung des nur selten verordneten *Emplastrum Conii ammoniacatum* und des *Oxymel scilliticum* verwendet.

Meerzwiebeleessig darf als Heilmittel nur in Apotheken feilgehalten oder verkauft werden.

## Acidum aceticum.

**Essigsäure. Eisessig. Essigsäurehydrat. Acidum aceticum concentratum** (Ph. Austr.). **Acetum radicale. Acetum glaciale. Acide acétique cristallisable** (Ph. Gall). **Acetic acid. Glacial acetic acid.**

Klare, farblose, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende, flüchtige, in der Kälte krystallisirende, in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbare Flüssigkeit, in 100 Theilen mindestens 96 Theile Essigsäure enthaltend. Sie siedet bei etwa 117°. Spez. Gewicht nicht über 1,064.

Wird 1 ccm Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Die mit 20 Theilen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. — Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rothe Farbe innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden.

5 ccm einer Mischung aus 1 Theil Säure und 9 Theilen Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

**Geschichtliches.** Geber lehrte die Darstellung einer reineren, wenn auch verdünnten Säure durch Destillation des Weinessigs, die dann im 15. Jahrhundert (Basilus Valentinus) in noch concentrirterem Zustande als Destillat des Grünspans bekannt wurde. 1702 stellte Stahl eine noch stärkere und reinere Säure durch Destillation von essigsauren Alkalien mit Vitriolöl dar. De Lauragais spricht 1759, ohne allerdings eine Bereitungsweise anzugeben, von krystallisirter Essigsäure, während Tob.

Lowitz 1789 (ein deutscher Chemiker in Petersburg) durch Gefrierenlassen der Stahlsäure und mehrmalige fraktionirte Destillation die wasserfreie, krystallisirte Essigsäure, den sogen. „Eisessig“ gewann. Lowitz u. A. haben später die Darstellungsweise aus Acetaten mit saurem Kaliumsulfat oder mit Schwefelsäure, ebenso aus Bleiacetat mit Schwefelsäure, commentirt.

**Vorkommen.** Im freien Zustande kommt die Essigsäure weit verbreitet in der organischen Natur, wenn auch immer nur in kleinen Mengen vor, z. B. in zahlreichen thierischen Flüssigkeiten (Schweiss, Harn u. s. w.); gebunden (an Calcium und Kalium), besonders häufig im Pflanzenreich, in Form von Salzen, mit Alkoholen als Aetherarten und in ätherischen Oelen. Weit verbreiteter aber ist das Vorkommen der Säure als Zersetzungsprodukt organischer Verbindungen bei Fäulniss, Gährung, trockner Destillation, Oxydation u. s. w.

**Darstellung.** Reine, wasserfreie Essigsäure wird, wie auch *Acidum aceticum* und *Acidum aceticum dilutum*, im Grossen aus Holzessig (s. d.) bez. aus dem



Fig. 8.

daraus dargestellten Natriumacetat (Rothsalz) gewonnen. Die Darstellung chemisch reiner Essigsäure geschieht auch durch Erhitzen des sauren Kaliumacetats bis zu 300°. Zu diesem Zweck wird neutrales Kaliumacetat mit 1 Mol. Essigsäure (im verdünnten Zustande) in einem Destillirgefäss gemischt, das Gemisch einer Temperatur bis 200° ausgesetzt und nach dem Wechseln der Vorlage die jetzt übergehende wasserfreie Säure aufgefangen.

Die Darstellung der officinellen Essigsäure geschieht aber allgemein durch Zersetzung von Natriumacetat mit Schwefelsäure und wird meist nur in chemischen Fabriken vorgenommen, weil die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium keine materiellen Vortheile bietet. Dieselbe zerfällt in die Herstellung von wasserfreiem Natriumacetat und in die Darstellung der Essigsäure selbst aus letzterem mit conc. Schwefelsäure. Vorbedingung zur Erzielung eines reinen Präparats sind reine Materialien. Die fabrikmässige Darstellung der Essigsäure hat den Vortheil vor der Bereitung im pharm. Laboratorium, dass bei ersterer die Rückstände verworthen werden können, bei letzterer nicht oder doch nur in sehr beschränktem Maasse. Es soll im Nach-



folgenden eine Bereitungsweise gegeben werden, wie sie dem Princip nach im Grossen ausgeführt wird, sich aber im Kleinen ebenfalls passend ausführen lässt.

Reines, chlorfreies Natriumacetat wird im Wasserbade unter Umrühren von dem grössten Theil seines Krystallwassers befreit. Man kann dies in einem eisernen Kessel vornehmen. Das Salz schmilzt zunächst und verwandelt sich schliesslich in ein weisses, schuppig-krystallinisches Pulver. Darauf wird der Kessel aus dem Wasserbade gehoben und über schwachem Kohlenfeuer erhitzt, wobei nochmaliges Schmelzen eintritt. Auch jetzt wird wieder so lange mit einem Spatel gerührt, bis alles zu einer pulverigen, asbestglänzenden Masse erstarrt ist, welche nach dem Erkalten in Pulverform No. 3 verwandelt wird.

Natriumacetat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , enthält 39,7% Krystallwasser; 10 Th. krystallisirtes Salz geben daher 6 Th. wasserfreies. Uebrigens treibt man es bei der fabrikmässigen Darstellung der Essigsäure nicht bis zur völligen Entwässerung des Natriumacetates, sondern benutzt ein noch etwas Wasser enthaltendes Salz und corrigirt durch fraktionirte Destillation, weil schwächere Säure ebenfalls Handelswaare ist. Das Erhitzen über freiem Feuer darf nicht zu weit getrieben werden, da sonst theilweise Zersetzung des Natriumacetats, unter Bildung von Aceton und Natriumcarbonat, eintreten würde, vergl. S. 23.

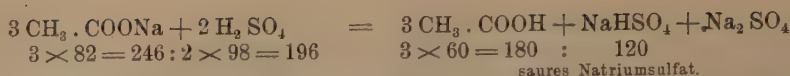
Das entwässerte und gepulverte Natriumacetat wird in eine Tubulatretorte gegeben (deren Bauchraum zu  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  gefüllt sein darf) und diese in ein Sandbad gelegt. Nachdem der Retortenhals mit einem Kühlapparat verbunden ist, giesst man mit Hülfe eines Trichters durch den Tubus auf 100 Th. entwässertes Natriumacetat 80 Th. Schwefelsäure, das sind auf 3 Mol. Natriumacetat = 2 Mol. Säure. Das Aufgiessen der konc. Schwefelsäure auf das gepulverte Salz muss mit Vorsicht geschehen, weil dabei eine lebhaft Erwärmung stattfindet, die, sobald keine gleichmässige Durchwärmung abgewartet wird, ein Zerspringen der Retorte herbeiführen kann. Ein mechanisches Mischen der Säure mit dem Salz ist hier nicht ausführbar, man bahnt es aber einigermassen dadurch an, dass man in das Salzpulver mittels eines Glasstabes eine trichterförmige Vertiefung macht, in welche die Säure einfliesst und von da aus die Masse gleichmässig allmählich durchdringt. In Folge eingetretener Temperaturerhöhung entwickeln sich in der Retorte sofort Essigsäuredämpfe, und während noch der letzte Rest der Schwefelsäure zufliesst, befindet sich die Destillation in vollem Gange, die man nach Verschluss des Tubulus durch anfangs mässiges, zuletzt bis zum Sieden gesteigertes Erhitzen unterhält, wobei etwa  $\frac{2}{3}$  des Gewichts des wasserfreien Natriumacetates an Essigsäure erhalten wird.

Um die Essigsäure leicht und vollständig auszutreiben, muss mehr Schwefelsäure genommen werden, als zur Bildung von neutralem Natriumsulfat erforderlich ist und zwar, wie oben angegeben, auf 3 Mol.  $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$  mindestens 2 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es treten bei Verwendung von 2  $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$ : 1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Folge der nothwendig zu steigenden Temperatur (bis 180°) zur völligen Austreibung der Essigsäure, namentlich sobald organische Substanzen (Staub u. a.) zugegen sein sollten, Zersetzungsprodukte, wie Empyreuma, schweflige Säure auf, welche das Präparat verunreinigen und unbrauchbar machen. Ausserdem erzielt man auch durch ein Mehr an Schwefelsäure eine stärkere Essigsäure, weil die Schwefelsäure Wasser zurückhält. Die Temperatur steigt bei Anwendung hinreichender Mengen von Schwefelsäure nur auf 130–135°, wobei sämtliche Essigsäure übergeht.

Wird das Mol.-Verhältniss von 2 Mol. Natriumacetat auf 1 Mol. Schwefelsäure genommen, so verläuft der Process nach folgender Gleichung:



Bei Anwendung von 3 Mol. Natriumacetat und 2 Mol. Schwefelsäure bleibt in der Retorte ein Gemisch von neutralem und saurem Natriumsulfat zurück:



Die Mol.-Gew.-Verhältnisse 3:2 bieten den erstern gegenüber noch den Vortheil, dass der in der Retorte zurückbleibende Salzkuchen sich weit leichter in Wasser löst, als neutrales Natriumsulfat, dessen Herausbringen die Retorte meist zum Bersten bringt.

Da die Essigsäure bei etwa 9° krystallinisch erstarrt, so darf die Temperatur des Kühlwassers nicht unter 10° sinken, weil sonst leicht Verstopfen des Kühlrohres eintreten kann. Ferner sollen Explosionen bei der Destillation der Essigsäure beobachtet sein, weil das angewendete Natriumacetat ameisen-saures Salz enthielt. Die durch Schwefelsäure frei gemachte Ameisensäure zerlegt sich nämlich bei höherer Temperatur bei Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure plötzlich in Kohlenoxyd und Wasser. Zur Prüfung auf Ameisensäure versetzt man die mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Natriumacetatlösung mit Silbernitrat und erwärmt bis zum Kochen. Ist Ameisensäure vorhanden, so scheidet sich metallisches Silber als schwarzer Niederschlag aus.

Endlich soll noch die Mahnung nicht unterbleiben, dass man sich vor der Einwirkung der Essigsäuredämpfe und vor einem Umherspritzen der concentrirten Säure hüte. Die eingeathmeten Dämpfe reizen die Lungen; auf die Haut, namentlich die Schleimhäute gebracht, bewirkt die Säure heftige Entzündung.

**Reinigung und Entwässerung.** Waren die benutzten Materialien, Natriumacetat und Schwefelsäure, nicht chlorfrei, so ist die daraus dargestellte Essigsäure salzsäurehaltig. Um sie von Salzsäure zu befreien, rectificirt man das Produkt über etwa  $\frac{1}{50}$  seines Gewichts trocknen Natriumacetats.  $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 = \text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Eine Rectifikation müsste auch stattfinden, wenn Natriumacetat beim Einbringen des trocknen Pulvers durch Stäuben in den Retortenhals gelangt wäre. Enthielte die Essigsäure brenzliche Produkte oder schweflige Säure, so können durch die gleiche Operation die ersteren zerstört werden, während letztere zu Schwefelsäure oxydirt wird. Zu diesem Zweck löst man in je 1 Liter Destillat etwa 2 g rothes Kaliumdichromat, lässt 48 Stunden stehen und rectificirt die Säure aus einer Retorte bis fast zur Trockne auf dem Sandbade. Kaliumdichromat wirkt oxydirend. Durch Sauerstoffaufnahme werden die empyreumatischen Stoffe theils vergast, theils in feste Produkte verwandelt, die nicht flüchtig sind. Hier, wie überhaupt schon bei der Darstellung der Säure thut man gut, das zuerst übergehende Zehntel für sich aufzufangen, weil dieser Theil die schwächste Essigsäure, die wasserhaltigste ist. Eine absolut reine Säure erhält man auch, wenn man die sonst fast reine Säure theilweise erstarren lässt und den flüssig gebliebenen Theil durch Absaugen oder Abtropfen bei niederer Temperatur entfernt.

**Chemie.** Die Formel der Essigsäure ist nach den heutigen Anschauungen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . Das Molekulargewicht ist = 60. Das letztere Formelbild lässt die Essigsäure als Methan erscheinen, in welchem ein H-Atom durch die Carboxylgruppe  $\text{COOH}$  ersetzt ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich durch eine Reihe von Bildungsweisen, nach welchen die Essigsäure unzweifelhaft als ein Derivat des Methans aufzufassen ist. Nämlich:

1) leitet man in eine ätherische Lösung von Methylnatrium Kohlensäure, so entsteht essigsäures Natrium:



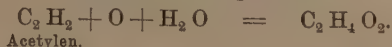
2) Dasselbe Produkt erhält man beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über erhitztes Natriummethylat:



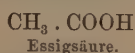
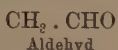
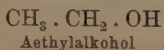
3) Cyanmethyl (Acetonitril), aus Jodmethyl und Cyankalium erhalten, zersetzt sich beim Kochen mit Säuren oder Alkalien bei Gegenwart von Wasser in Essigsäure und Ammoniak:



4) Auch wird Acetylen durch Sauerstoff (Chromsäure) und Wasser bei Behandlung mit Alkalien in Essigsäure übergeführt:



In sehr naher Beziehung steht ferner die Essigsäure zu dem Aethylalkohol, als dessen Oxydationsprodukt (s. unter *Acetum*) sie aufzufassen ist.



Auf dem relativ leicht verlaufenden Oxydationsprocess des Alkohols zu Essigsäure, der unter Umständen schon durch den Luftsauerstoff erfolgt, beruht die technische Darstellung des Essigs (siehe unter *Acetum* S. 11).

Essigsäure bildet sich aber überhaupt bei der Zersetzung organischer Substanzen, welche mindestens eine Methylgruppe in direkter Verbindung mit Kohlenstoff, also den Complex  $\text{CH}_3\text{C}$  enthalten. Von diesen gehen wieder die gleich der Essigsäure nur 2 At. Kohlenstoff enthaltenden Körper, nämlich Acetaldehyd,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , und Aethylalkohol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , durch Oxydation glatt in Essigsäure über (s. S. 11). Andere Substanzen liefern dagegen Essigsäure nur durch mehr oder minder starke Oxydationsmittel (Chromsäure, Kaliumdichromat, Braunstein und Schwefelsäure oder Salpetersäure, Kaliumpermanganat), während gleich zeitig dabei mindestens noch ein anderes Oxydationsprodukt entsteht. Glycerin, Weinsäure, Zucker u. A. geben, da sie keine Methylgruppe enthalten, auch keine Essigsäure.

**Eigenschaften.** Essigsäure ist bei mittlerer Temperatur eine klare, farblose, ätzende, eigenthümlich stechend sauer riechende und auch sauer schmeckende, flüchtige Flüssigkeit, die aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt und mit Ammoniak Nebel bildet. Siedepunkt ungefähr  $117^\circ$ . Reine, wasserfreie Essigsäure erstarrt schon bei  $+16$  bis  $16,5^\circ$ , die officinelle, 96proc. Säure bei etwa  $+3$  bis  $4^\circ$  zu glänzenden Blättern. In der Ruhe erstarrt die Säure oft noch nicht bei  $+2$  bis  $3^\circ$ , es genügt alsdann eine geringe Erschütterung, um die Flüssigkeit in eine feste Krystallmasse überzuführen. Spec. Gewicht der wasserfreien Säure, 1,0553, dasjenige der officinellen 1,064 bei  $15^\circ$ . Beide geben mit Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, mit vielen ätherischen Oelen klare Mischungen, Schwefelkohlenstoff löst sie nicht. In Essigsäure sind ferner löslich: Kampher, Harze, fette Oele, Farbstoffe, Proteinsubstanzen (Fibrin, gekochtes Eiweiss), viele Salze und einige Verbindungen, welche in andern Säuren und Flüssigkeiten nicht löslich sind. Auf die Haut gebracht, zerstört sie das Zellgewebe und erzeugt schmerzhaft Brandblasen. Ihr Dampf ist entzündlich, aber nicht in dem Sinne wie Aether feuergefährlich, verbrennt mit mattblauer Flamme, bleibt aber bei Luftabschluss unzersetzt. Die Essigsäure gehört überhaupt zu den beständigsten Verbindungen, wird von Oxydationsmitteln, mit Ausnahme des Kaliumpermanganats, nicht angegriffen, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorzink bleiben selbst in der Hitze ohne wesentliche Einwirkung; dasselbe gilt von Reduktionsmitteln.

In der Reihe der Fettsäuren steht die Essigsäure unmittelbar hinter der Ameisensäure; sie ist, da sie nur eine  $\text{COOH}$ -Gruppe enthält, einbasisch, bildet aber mit Alkalien ausser neutralen auch saure Salze (wie z. B.  $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{COOK} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ ), welche krystallinisch sind und in höherer Temperatur Essigsäure abgeben (s. Darstellung).

Bezüglich ihrer sauren Natur steht die Essigsäure zwischen der Kohlenensäure und den sog. starken Mineralsäuren, d. h. sie treibt Kohlensäure aus den



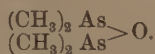
Carbonaten aus, wird aber selbst aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt. Ihre Salze heissen Acetate, und sind sämmtlich wasserlöslich. Sie gehen, mit Phosphoroxchlorid =  $\text{POCl}_3$  oder mit Acetylchlorid =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}$  behandelt, eine noch heftiger stechend als Essigsäure riechende, farblose Flüssigkeit, das Essigsäureanhydrid (Acetyloxyd) =  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{O}$ , welches nicht mit wasserfreier Essigsäure verwechselt werden darf. Wird Essigsäure mit Wasser gemischt, so erniedrigt sich ihr spez. Gewicht nicht nach dem Maasse der Verdünnung, sondern das spez. Gewicht steigt bis 20 Proc. Wassergehalt und fällt erst von da ab bei mehr Wasserzusatz. Oudemanns giebt die nachfolgende Tabelle des spez. Gewichtes. Durch Multiplication der Gewichtsmenge Essigsäure mit 0,85 erfährt man das entsprechende Gewicht des Säureanhydrids.

Procente Essigsäure	Spez. Gewicht bei			Procente Essigsäure	Spez. Gewicht bei			Procente Essigsäure	Spez. Gewicht bei		
	12°	15°	20°		12°	15°	20°		12°	15°	20°
0	0,9995	0,9992	0,9983	34	1,0477	1,0459	1,0426	68	1,0753	1,0725	1,0679
1	1,0011	1,0007	0,9997	35	1,0489	1,0470	1,0437	69	1,0757	1,0729	1,0683
2	1,0026	1,0022	1,0012	36	1,0500	1,0481	1,0448	70	1,0761	1,0733	1,0686
3	1,0042	1,0037	1,0026	37	1,0511	1,0492	1,0458	71	1,0765	1,0737	1,0689
4	1,0057	1,0052	1,0041	38	1,0522	1,0502	1,0468	72	1,0768	1,0740	1,0691
5	1,0073	1,0067	1,0055	39	1,0533	1,0513	1,0478	73	1,0771	1,0742	1,0693
6	1,0089	1,0083	1,0069	40	1,0543	1,0523	1,0488	74	1,0773	1,0744	1,0695
7	1,0105	1,0098	1,0084	41	1,0553	1,0533	1,0498	75	1,0775	1,0746	1,0697
8	1,0120	1,0113	1,0098	42	1,0564	1,0543	1,0507	76	1,0777	1,0747	1,0699
9	1,0136	1,0127	1,0112	43	1,0574	1,0552	1,0516	77	1,0778	1,0748	1,0700
10	1,0151	1,0142	1,0126	44	1,0583	1,0562	1,0525	78	1,0778	1,0748	1,0700
11	1,0166	1,0157	1,0140	45	1,0593	1,0571	1,0534	79	1,0778	1,0748	1,0700
12	1,0181	1,0171	1,0154	46	1,0602	1,0580	1,0543	80	1,0778	1,0748	1,0699
13	1,0196	1,0185	1,0168	47	1,0612	1,0589	1,0551	81	1,0777	1,0747	1,0698
14	1,0210	1,0200	1,0181	48	1,0621	1,0598	1,0559	82	1,0776	1,0746	1,0696
15	1,0225	1,0214	1,0195	49	1,0629	1,0607	1,0567	83	1,0775	1,0744	1,0694
16	1,0240	1,0228	1,0208	50	1,0638	1,0615	1,0575	84	1,0773	1,0742	1,0691
17	1,0254	1,0242	1,0222	51	1,0647	1,0623	1,0583	85	1,0770	1,0739	1,0688
18	1,0268	1,0256	1,0235	52	1,0655	1,0631	1,0590	86	1,0767	1,0736	1,0684
19	1,0283	1,0270	1,0248	53	1,0663	1,0638	1,0597	87	1,0763	1,0731	1,0679
20	1,0297	1,0284	1,0261	54	1,0671	1,0646	1,0604	88	1,0758	1,0726	1,0674
21	1,0311	1,0298	1,0274	55	1,0678	1,0653	1,0611	89	1,0752	1,0720	1,0668
22	1,0325	1,0311	1,0287	56	1,0685	1,0660	1,0618	90	1,0745	1,0713	1,0660
23	1,0338	1,0324	1,0299	57	1,0692	1,0666	1,0624	91	1,0737	1,0705	1,0652
24	1,0352	1,0337	1,0312	58	1,0698	1,0673	1,0630	92	1,0728	1,0696	1,0643
25	1,0365	1,0350	1,0324	59	1,0705	1,0679	1,0636	93	1,0718	1,0686	1,0632
26	1,0378	1,0363	1,0336	60	1,0711	1,0685	1,0642	94	1,0706	1,0674	1,0620
27	1,0391	1,0375	1,0348	61	1,0717	1,0691	1,0648	95	1,0692	1,0660	1,0606
28	1,0404	1,0388	1,0360	62	1,0723	1,0697	1,0653	96		1,0644	1,0589
29	1,0417	1,0400	1,0372	63	1,0729	1,0702	1,0658	97		1,0625	1,0570
30	1,0429	1,0412	1,0383	64	1,0734	1,0707	1,0663	98		1,0604	1,0549
31	1,0441	1,0424	1,0394	65	1,0739	1,0712	1,0667	99		1,0580	1,0525
32	1,0454	1,0436	1,0405	66	1,0744	1,0717	1,0671	100		1,0553	1,0497
33	1,0466	1,0447	1,0416	67	1,0749	1,0721	1,0675				

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass eine Säure von 54—55 Proc. Essigsäuregehalt dasselbe spez. Gewicht besitzt, wie die officinelle Säure, und diese Schwankungen der spez. Schwere je nach dem Grade ihrer Verdünnung machen die Bestimmung der Säure durch Titriren nothwendig. Aus Acetaten wird die

Säure durch Destillation mit Phosphorsäure frei gemacht und im Destillat die Essigsäure alkalimetrisch bestimmt.

Der qualitative Nachweis der Essigsäure beruht auf folgendem Verhalten: Kleine Mengen lassen sich in Lösung beim Kochen oder nach Zusatz von Schwefelsäure schon durch den Geruch wahrnehmen. Die Alkalisalze der Essigsäure geben mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. Freie wie gebundene Säure, mit Alkohol und Schwefelsäure versetzt, entwickelt beim Erwärmen den angenehmen Geruch des Essigäthers. Trockene Acetate mit arseniger Säure, selbst in kleiner Menge, gemischt und im Rohre geglüht, geben den durchdringenden, widerlichen Geruch des Kakodyloxyds (Alkarsins) =



**Prüfung.** 1) Das spec. Gewicht sei nicht höher als 1,064. Die Bestimmung desselben giebt aus den angegebenen Gründen keinen sicheren Anhalt über den Gehalt an Essigsäure, ist aber unter Umständen geeignet, gewisse nicht vorgesehene Verunreinigungen zu finden. Auf solche wird man schliessen müssen, wenn der Essigsäuregehalt zutreffend ist, das spec. Gewicht aber nicht stimmt. 2) 5 ccm einer Mischung von 1 Th. der Säure und 9 Th. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man wird zweckmässig 10 g der Säure mit 90 g Wasser mischen, 5 ccm dieser Mischung in ein Kölbchen bringen, etwas Wasser, sowie 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung zusetzen und nun bis zur 2 bis 3 Minuten bestehen bleibenden Rothfärbung titriren. Nimmt man an, dass das Arzneibuch nach dem spec. Gewichte eine 96 procentige Essigsäure verlangt, so stimmt die Titration nicht mit dem spec. Gewichte überein. Denn das Gemisch von 1 Gewichtstheil 96 procentiger Essigsäure und 9 Gewichtstheilen Wasser, also eine 9,6 procentige Säure besitzt das spec. Gewicht von 1,0136 (vgl. Oudemann's Tabelle), mithin sind in 5 ccm des abpipettirten Gemisches 0,5068 g Essigsäure enthalten, die mindestens 8,1 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern. Werden 5 ccm der verdünnten Essigsäure (= 0,5068 wasserfreier Säure) von 8 ccm Normal-Kalilauge gesättigt, so würde die Säure statt 96 Proc. nur 94,7 Proc. Essigsäure enthalten. Daher muss man, um den Gehalt der Essigsäure titrimetrisch zu bestimmen, einen aliquoten Theil nicht abmessen, sondern abwägen.

Bei der maassanalytischen Bestimmung der offic. Essigsäure verfährt man daher besser in folgender Weise: In eine genau tarirte 60—75 ccm haltende Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel tröpfelt man 12—15 Tropfen der zu untersuchenden Säure, verschliesst die Flasche sofort, stellt das Gewicht derselben genau fest, verdünnt mit etwa 10—15 ccm Wasser, giebt 5—6 Tropfen Phenolphthaleinlösung als Indikator zu und lässt dann so lange aus einer Bürette Normal-Kalilauge zufließen, bis eine entschieden rothe Färbung nach dem Umschütteln mehrere Minuten bleibend ist. Die Anzahl der zur Sättigung verbrauchten Cubicentimeter Normalalkali wird mit dem Faktor der Essigsäure (= 0,060) multiplicirt und dann der Gehalt der Säure nach Procenten berechnet. Gesetzt, es seien zur Sättigung von 0,732 g Säure 11,7 ccm Normal-Kalilauge gebraucht worden, so enthielten 0,732 g  $(0,060 \times 11,7)$  0,7020 g Essigsäure = 95,9 Proc.  $(0,732 : 0,7020 = 100 : 95,9)$ .

Die Flüchtigkeit der Säure ermittelt man durch Verdunsten von etwa 10—15 Tropfen auf einem Uhrgläschen im Wasserbade. Feste Bestandtheile bleiben als Ueberzug, Haut oder concentrisch gelagerte Schichten zurück, die man mittels der Lupe durchmustern kann. Ammoniumacetat, das sich bei sorgloser Aufbewahrung der Säure durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft gebildet haben kann, lässt sich auf diese Weise nicht erkennen, weil es bei Wasserbadtemperatur zersetzt wird. Ammoniumacetat wird daher entweder durch Nessler's Reagens oder dadurch nachgewiesen, dass man 20 Tropfen

Essigsäure mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure versetzt und dies Gemisch auf dem Dampfbade eintrocknet. Hinterbleibt ein Rückstand, so wird dieser unter dem Mikroskop bei 100facher Vergrößerung betrachtet. Etwa vorhandene Salmiakkrystalle verschwinden beim stärkern Erhitzen oder sie geben, mit Kalilauge schwach erwärmt, weisse Nebel, sobald man einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstab darüber hält.

3) Arsen wird leicht und hinreichend genau durch Zinnchlorür nachgewiesen. Man mischt im Reagensglase 3 ccm Zinnchlorürlösung mit 1 ccm Essigsäure und beobachtet, ob während einer Stunde eine Braunfärbung oder gar ein Niederschlag von metallischem Arsen entstanden ist. — 4) Schwefelsäure wird in der mit 20 Th. Wasser verdünnten Säure durch Zusatz von 3–4 Tropfen Baryumnitratlösung, in kleinen Mengen an der dabei auftretenden Trübung, erkannt, die sich sogleich oder nach Verlauf von 10 Minuten bemerkbar macht. Sind grössere Mengen vorhanden, so entsteht ein weisser Niederschlag von Baryumsulfat in der angegebenen Zeit. — 5) Salzsäure wird in der zur Schwefelsäureuntersuchung benutzten verdünnten Essigsäure durch 3–4 Tropfen Silbernitratlösung nachgewiesen. Aehnlich wie bei 4. erscheint Trübung oder Niederschlag von Chlorsilber, das aber nicht pulverförmig, wie Baryumsulfat, sondern flockig, käsig ist, sich am Licht schwärzt und in Ammoniak löst. — 6) Entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoff Bräunung oder gar ein schwarzer Niederschlag in der 1 = 20 verdünnten Säure, so können namentlich Blei und Kupfer vorhanden sein. Blei wird constatirt, sobald sich die mit 5 Th. Weingeist verdünnte Essigsäure auf Zusatz von 1–2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure trübt oder einen weissen Niederschlag von Bleisulfat fallen lässt. Bei Gegenwart von Kupfer wird die im Porzellanschälchen auf  $\frac{1}{10}$  eingedampfte und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte Säure gebläut; ferner erzeugt alsdann Kaliumferrocyanid in der Säure eine mehr oder weniger intensive Bräunung. Würde hierbei nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure eine blaue Farbe zum Vorschein kommen, so rührt diese von Eisen her, dessen Gegenwart das Arzneibuch ohne Grund zulässt. Da Zinksulfid in Essigsäure unlöslich ist, so würde ein durch Schwefelwasserstoff erzeugter weisser Niederschlag ein Beweis sein, dass die untersuchte Säure zinkhaltig wäre. Die Reaktion tritt bald nach Zusatz von Schwefelwasserstoff ein, eine nach einiger Zeit erscheinende milchige Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel her.

Obgleich die im Handel vorkommende Essigsäure durchschnittlich ziemlich rein und frei ist von fremden Stoffen, so darf doch nicht ihre Prüfung auf die vorher angegebenen Verunreinigungen unterbleiben; ferner aber muss sich die Untersuchung noch auf Schwefeldioxyd (schweifige Säure) und empyreumatische Substanzen erstrecken, die mehrfach und auch gleichzeitig nebeneinander beobachtet sind. Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rothe Farbe der Flüssigkeit innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. Verschwindet während dieser Zeit die rothe Farbe, so kann dies ausser durch die beiden genannten Verunreinigungen verursacht sein durch Aceton und Ameisensäure. Sofortige Entfärbung tritt ein durch schweifige Säure. Essigsäure, welche brenzliche Stoffe enthält, zeigt nach dem Uebersättigen mit Soda und nachfolgendem Erhitzen bis zum Kochen einen eigenartigen Geruch, der manchmal an alten Käse erinnert, jedenfalls die Säure zum pharmaceutischen Gebrauch (Saturationen, Salzen und anderen Präparaten) unbrauchbar macht.

**Aufbewahrung.** Da Essigsäure Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt, so muss sie in gut schliessenden Flaschen mit Glasstöpseln (Kork wird zerstört) aufbewahrt werden. Wenn die concentrirte Säure auch ätzende Eigenschaften besitzt, so gehört sie doch nicht zu den Separandis, weil der durchdringend stechende Geruch sie wohl genügend vor Verwechslung mit andern farblosen Flüssigkeiten schützt.



**Gebrauch conc. Essigsäure.** Die pharmaceutische Verwendung ist soeben angedeutet; selten wird die Essigsäure von Aerzten als Vesicatorium (Reizmittel) benutzt, indem man Fließpapier, Leinwand oder Charpie damit durchfeuchtet auf die Haut legt oder die Haut damit einreibt (*Vésicatoire de Beauvoisin*). Als Aetzmittel wird die Säure mit  $\frac{1}{2}$  Theil, zu subkutanen Einspritzungen mit 5 Theilen Wasser verdünnt angewendet. Zu den meisten andern Verwendungen in der Therapie benutzt man *Acidum aceticum dilutum*.

Olfactorien oder Riechfläschchen mit Essigsäure sind Mischungen der letzteren mit indifferenten Stoffen. Man bringt in Fläschchen kleine Krystalle oder grobes Pulver von Kaliumsulfat oder auch Asbest und befeuchtet mit Essigsäure. Da Riechen und Einathmen von Essigsäuredämpfen die Lungen und Athmungsorgane überhaupt reizt, so sind diese Riechfläschchen mit Vorsicht zu benutzen.

Technische Verwendung findet Essigsäure in der Photographie; in der Chemie dient sie vielfach als Lösungsmittel bei Oxydations- und Reduktionsoperationen, zur Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult (Berichte d. chem. Ges. 19 und 21) u. s. w.

## Acidum aceticum dilutum.

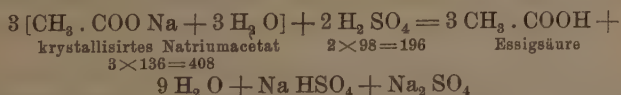
**Verdünnte Essigsäure. Acetum concentratum. Acide acétique du commerce**  
à 1,060 (Ph. Gall.). **Diluted acetic acid** (Brit.).

Eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geruche und Geschmacke, in 100 Theilen 30 Theile Essigsäure enthaltend. Spez. Gewicht 1,041.

Wird 1 cem verdünnte Essigsäure mit 3 cem Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Die mit 5 Theilen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. Werden 20 cem verdünnte Essigsäure mit 1 cem Kaliumpermanganatlösung gemischt, so darf die rothe Farbe innerhalb 10 Minuten nicht verschwinden. 5 cem der Säure sollen 26 cem Normal-Kalilauge sättigen.

Verdünnte Essigsäure fällt theils bei der Darstellung der conc. Essigsäure im Grossen, bei der man den Vorlauf besonders auffängt, ab, oder sie wird ebenfalls fabrikmässig aus Natriumacetat und Schwefelsäure bereitet. Hier ist jedoch nicht nöthig, das Natriumacetat zu entwässern, man nimmt vielmehr krystallisiertes Salz und zwar wie bei der Darstellung der conc. Essigsäure auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Schwefelsäure.



Zusammenstellung des Apparates, Handhabung desselben und Verlauf der Operation sind wie bei *Acidum aceticum* angegeben. Steht arsenfreie englische Schwefelsäure zur Verfügung, so wird diese benutzt und in gleicher Weise vorsichtig auf das feinkrystallisirte oder grob gepulverte Salz gegossen. Das Destillat beträgt 74–79 Th. von 100 Th. Natriumacetat und enthält etwa 44 Th. wasserfreie Essigsäure. Bei diesem Gehalt müsste es noch mit Wasser zu 146 Th. *Acidum aceticum dilutum* verdünnt werden.

Diese Verdünnung nimmt man vor nicht auf Grund der Bestimmung des spez. Gewichts, sondern auf Grund des alkalimetrisch bestimmten Säuregehaltes nach Rechnung. Gesetzt, es sei durch 2—3 übereinstimmende Titirungen ermittelt worden, dass von 4210 g Destillat 3,214 g desselben durch 27,2 ccm Normal-Kalilauge gesättigt worden seien, so enthielte das Destillat 50,77 Proc. Essigsäure ( $0,060 \times 27,2 = 1,6320$  Essigsäure und  $3,214 : 1,6320 = 100 : x = 50,77$  Proc.), das, um es auf 30procentige Säure zu stellen, zu 7124,7 g aufzufüllen wäre ( $\frac{50,77 \times 4210}{30} = 7124,7$ ). Die nachfolgende Bestimmung des spez. Gewichts dient lediglich zur Kontrolle der vorangegangenen alkalimetrischen Bestimmung und der Verdünnung.

Die Prüfung ist die nämliche, wie die der concentrirten Säure. Zunächst wird eine Verdunstung auf dem Wasserbade vorgenommen, zu der etwa 3—4 ccm verdünnte Essigsäure auf ein grösseres Uhrglas gegeben werden. Um Ammoniak zurückzuhalten, kann man gleich 2—3 Tropfen Salzsäure zumischen und dies Gemisch eindampfen. Ein Rückstand in Gestalt eines Anflugs, oder gar eines concentrisch geschichteten Ueberzugs, der unter der Lupe krystallinische Gebilde von Salmiak erkennen liesse, darf nicht wahrgenommen werden. Die weitere Prüfung auf Ammoniak geschieht dann wie bei *Acidum aceticum*.

Das Arzneibuch verlangt Untersuchung auf Arsen, Schwefelsäure, Salzsäure, Metalle und auf Brenzprodukte und schweflige Säure. Die Untersuchungsmethoden sind gleich den bei *Acidum aceticum* angegebenen. 1) Arsen wird erkannt, sobald in einem Gemisch von etwa 1 ccm verdünnter Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung im Laufe einer Stunde irgend welche helle oder dunkle Braunfärbung infolge abgeschiedenen, fein vertheilten met. Arsens, oder gar ein pulverförmiger Absatz auftritt. 2) Schwefelsäure ist vorhanden, wenn durch einige Tropfen Baryumnitrat in der mit 5 Th. Wasser verdünnten Säure eine weisse Trübung oder ein ebensolcher Niederschlag entsteht. Dieselbe verdünnte Säure (1:5) darf auch 3) keine Salzsäure enthalten, die durch Silbernitrat in bekannter Weise nachgewiesen wird. 4) Erkennt man Metalle in der 1:5 verdünnten Säure durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser; Blei und Kupfer färben als Sulfide die Flüssigkeit mehr oder weniger dunkelbraun oder geben in grösserer Menge schwarzbraune Niederschläge. Ueber spezielle Untersuchung auf Blei und Kupfer s. *Acidum aceticum*, ebenso auf Eisen. Zinksulfid fällt weiss und macht sich bald nach Zusatz des Reagens durch Opalisiren der Flüssigkeit erkennbar, während eine später auftretende milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel herrührt. 5) Emphyreumatische Stoffe, schweflige Säure, Aceton, Ameisensäure werden durch  $\frac{1}{10}$ procentige Kaliumpermanganatlösung nachgewiesen, von der 1 ccm (etwa 20 Tropfen) mit 20 ccm Säure gemischt werden. Tritt nach 10 Minuten langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung ein, so ist das Präparat zu beanstanden. Erforderniss bei Anstellung dieser Prüfung ist, dass der Versuch in einem absolut reinen, nicht etwa durch Staub oder andere organische Stoffe verunreinigten Gefässe (Glase) angestellt werde, weil sonst durch diese das Kaliumpermanganat reducirt würde. Wäre man veranlasst, eine ad 3 und 4 verunreinigte Essigsäure revisionsfähig herzustellen, so geschieht dies nach dem bei *Acidum aceticum* angegebenen Verfahren.

Bezüglich der alkalimetrischen Prüfung von *Acid. acet. dilutum* ist die Angabe des Arzneibuches auch nur annähernd zutreffend wie bei *Acidum aceticum*. Es heisst in dem Text: 5 ccm der Säure sollen 26 ccm Normalkalilauge sättigen, was einem Gehalte von 30 Proc. Essigsäure entspricht. Nach Oudemann's Tabelle wiegen 5 ccm 30procentiger Essigsäure bei 15° ( $5 \times 1,0412 =$ ) 5,206 g; 26 ccm Normalkalilauge sättigen 1,56 g Essigsäure ( $0,060 \times 26$ ), mithin enthält die Säure 29,96 Proc. Essigsäure. Da das Ende der Reaktion aber erst bei einem Ueberschuss an Alkali durch Färbung des Indikators angezeigt wird, so muss auch mit diesem Ueberschuss gerechnet werden. Derselbe beträgt aber bei

unsern Messinstrumenten 0,1 ccm. Mithin wäre es richtiger gewesen, wenn zur Sättigung von 5 ccm *Acidum aceticum dilutum* nicht 26 ccm, sondern 26,1 ccm Normal-Kalilauge verlangt worden wären, d. h. 30,08 Proc. Essigsäure, wobei 0,08 Proc. auf die überschüssig zuzusetzende Lauge kommen. Für genaue Ermittlungen thut man besser, in einem Stöpselglase ungefähr 4—5 g verdünnte Essigsäure genau abzuwägen, darauf 5—6 Tropfen Phenolphthaleinlösung zuzusetzen und solange Normallauge zuzugeben, bis die Rothfärbung einige Minuten hindurch bestehen bleibt. Zur Berechnung des Essigsäuregehalts wird die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normallauge mit dem Faktor der Essigsäure (= 0,060) multiplicirt und dann durch ein Regeldetriexempel der Procentgehalt festgestellt. Auch hier muss durch einen oder mehrere Kontrollversuche die Bestimmung bestätigt werden. Gesetzt, es seien zur Sättigung (bis zur bleibenden Rothfärbung) von 4,6921 g *Acid. acetic. dilutum* 23,9 ccm Normal-Kalilauge gebraucht worden, dann wären  $(23,9 \times 0,060 =) 1,434$  g Essigsäure in 4,6921 g *Acid. acetic. dil.* gefunden, was einem Gehalt von 30,57 Proc.  $(4,6921 : 1,434 = 100 : x)$  entspricht. Statt Phenolphthalein lässt sich auch Lackmus als Indikator bei der alkalimetrischen Bestimmung von Essigsäure benutzen.

**Aufbewahrung** der verdünnten Essigsäure geschieht in derselben Weise wie bei der concentrirten Säure.

**Anwendung.** In der Therapie findet verdünnte Essigsäure selten Verwendung, meist da, wo auch concentrirte Säure benutzt wird, z. B. zum Auflösen hornartiger Ablagerungen auf der Epidermis (Warzen etc.). Innerlich giebt man sie zu 0,25—1,0 g mit Zuckerwasser oder in Mixturen zusammen mit Essigäther und Sirup. Unter dem Namen *Acetine* wird verdünnte Essigsäure, mit etwas Rosanilin (Fuchsin) gefärbt, als Geheimmittel gegen Hülneraugen vertrieben. Hauptsächlich findet sie pharmaceutische Verwendung zur Darstellung von *Acetum aromaticum*, *A. Digitalis*, *A. Scillae*, *Keratin*, *Liquor Ammonii acetici*, *Liquor Kali acetici* und anderen Acetaten.

*Acide acétique du commerce* à 1,060 (Ph. Gall.) oder *Vinaigre concentré* ist eine Säure, welche 48—49 Proc. Essigsäure enthält; verdünnte Essigsäure der Ph. Brit. soll 33 procentig sein.

## Acidum arsenicosum.

**Arsenige Säure. Weisser Arsenik. Arsenrioxyd. Arsenicum album. Arsen.**

**Acide arsénieux. Arsenic blanc. Arsenious acid. White arsenic.**

Weisse, porzellanartige oder durchsichtige Stücke oder ein weisses Pulver, welche, in einem Probirrohre vorsichtig erhitzt, ein weisses oder in glasglänzenden Oktaëdern oder Tetraëdern krystallisirendes Sublimat geben und, auf Kohle erhitzt, sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches verflüchtigen. In 15 Theilen siedendem Wasser löst arsenige Säure sich, wenn auch langsam, auf.

Das Präparat sei vollständig flüchtig und löse sich ohne Rückstand in 10 Theilen warmer Ammoniakflüssigkeit; eine solche Lösung darf durch überschüssige Salzsäure nicht gelb gefärbt werden. — Werden 0,5 g arsenige Säure mit 3 g Kaliumbicarbonat in 20 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt, so müssen 10 ccm dieser Lösung 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung entfärben.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,005 g. Grösste Tagesgabe 0,02 g.



**Geschichtliches.** Schwefelarsen war schon den alten Griechen bekannt; Aristoteles erwähnt es als „Sandaracha“, Dioskorides als „Arsenikon“. Im westlichen Europa scheint Arsenik vor Geber's Zeit (im 9. Jahrh.) nicht bekannt gewesen zu sein. Paracelsus bespricht das Arsenmetall, ohne dessen nähere Eigenschaften zu kennen. Schröder stellte 1649, Lemery 1675 metallisches Arsen aus weissem Arsenik dar, Henkel lehrte es 1725 durch Sublimation bereiten, Brand machte 1732 dessen Eigenschaften bekannter. Wichtige Untersuchungen über das Arsenmetall stellten an: Macquer (1746), Monnet (1773), Scheele (1775), Bergmann (1777).

**Nomenklatur und Vorkommen.** Das in Frage stehende Acidum arsenicosum ist Arsentrioxyd, d. h. eine Verbindung des Elementes Arsen mit Sauerstoff von der Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Man versteht im wissenschaftlichen Sprachgebrauche unter „Arsen“ stets das Element Arsen = As; unter „Arsenik“ dagegen stets das Arsentrioxyd oder die arsenige Säure =  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Benutzt man die Worte „Arsengehalt“ oder „arsenhaltig“, so soll durch diese nur gesagt werden, dass das Element Arsen in irgend einem — nicht näher bezeichneten Zustande — zugegen ist.

Arsenverbindungen sind in der Natur sehr weit verbreitet; Arsenerze werden besonders in Sachsen, Schlesien und Böhmen gefunden. Die wichtigsten derselben sind: Scherbenkobalt<sup>1)</sup>, Näpfchenkobalt oder Fliegenstein = gediegenes Arsen = As; Arsenikblüthe ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ); Realgar ( $\text{As}_2\text{S}_2$ ); Auripigment oder Operment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ); Arsenikkies oder Misspickel ( $\text{FeAsS}$  und  $\text{Fe}_2\text{AsS}_2$ ), Speisskobalt ( $\text{CoAs}_2$ ), Glanzkobalt ( $\text{CoAsS}$ ). Kleinere Mengen von Arsen kommen in zahlreichen Mineralien, z. B. in fast allen Schwefelkiesen vor. Beachtenswerth ist ferner das Vorkommen kleiner Arsenmengen in der Ackerkrume und in gewissen Mineralwässern. Von den letzteren enthalten z. B. Milligramme im Liter: Roncegno 57,68; Vichy gr. grille 0,95; Cudowa 0,51; Levico 0,69; Wiesbaden 0,114 u. s. w. (s. Pharm. Ztg. 1887, 488).

**Darstellung.** Die Gewinnung des weissen Arseniks oder der arsenigen Säure erfolgt hüttenmännisch in grossem Maassstabe, und zwar erhält man diese Verbindung entweder als Nebenprodukt bei der Verhüttung arsenhaltiger Erze in den Blaufarbenwerken, Zinn- und Silberhütten, oder man verhüttet, wie dies zu Reichenstein in Schlesien geschieht, Arsenerze (z. B. Arsenkies  $\text{FeAsS}$ ) lediglich in der Absicht, weissen Arsenik zu erzeugen.

Die gepochten und gesiebten arsenhaltigen Erze werden in Flammen- oder Reverberiröfen geröstet und die dabei unter dem Zutritt atmosphärischer Luft gebildeten Dämpfe durch Kanäle (Giftkanäle, Giftfänge) in Kammern, welche neben oder über einander in den hölzernen oder gemauerten sogenannten Giftthürmen liegen, geleitet, wo sich die Arsenigsäuredämpfe zu einem Pulver (Giftmehl, Hüttenrauch) verdichten. Dieses Giftmehl ist grau in Folge mechanisch übergerissener Theilchen des Erzes, beigemischten metallischen Arsens und Schwefelarsens. Behufs Entfernung dieser Verunreinigungen wird das Giftmehl raffiniert, d. h. einer Sublimation unterworfen und zugleich in die glasige oder amorphe mehrere neben einander in Feuerräume eingesetzte auf jeden Kessel (*k*) breite eiserne Ringe,

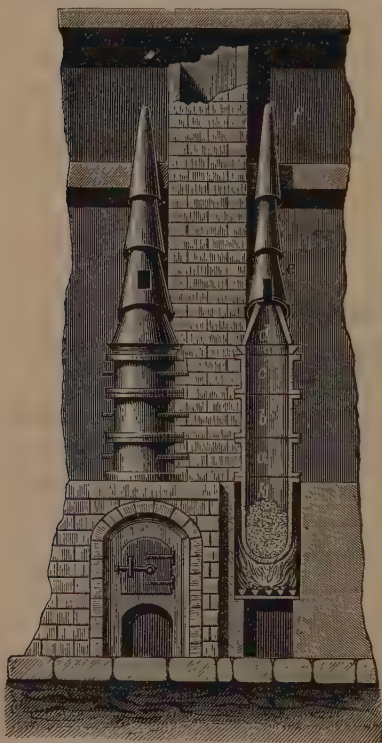


Fig. 9. Vorrichtung z. Sublimation des Arseniks.

Modifikation verwandelt: Man beschickt

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit dem Element „Cobalt“ = Co.

Trommeln genannt (*abc*), auf diesen Kesselaufsatz die eiserne Haube oder den Helm (*d*), welche Haube vermittelst Röhren (*e*) verlängert mit der Giftkammer (*f*), wo sich der Arsenigsäuredampf verdichtet und als Sublimat ansammelt, in Verbindung steht. Die eisernen Kessel werden erhitzt und die Hitze zuletzt so gesteigert, dass die in den Kammern zu Pulver kondensirte Arsenigsäure zu einem farblosen oder gelblichen Glase (Arsenikglas) zusammensintert oder schmilzt. Dieses Arsenikglas wird an der Luft liegend allmählich porzellanartig weiss und als weisser Arsenik in den Handel gebracht.

**Eigenschaften.** Die arsenige Säure (Arsenigsäureanhydrid, weisser Arsenik) kommt entweder in Pulverform (Giftmehl) oder in Stücken (Arsenicum album totum) in den Handel. Zur pharmazeutischen Verwendung ist die gepulverte Sorte (das Giftmehl) nicht zu empfehlen, weil sie sehr häufig mit Gips, Schwespath und ähnlichen weissen Pulvern gefälscht ist. Die zum pharmazeutischen Gebrauche zu verwendende Sorte ist der weisse „Arsenik in Stücken“. Derselbe bildet dichte, spez. schwere, geruchlose, auf der Aussenseite meist porzellanartig weisse Stücke, welche auf dem muscheligen Bruche mehr oder weniger durchscheinend glasartig erscheinen, wobei die glasartige Masse häufig auch mit porzellanartigen Schichten durchsetzt ist, so dass die Bruchfläche ein achatähnliches Aussehen bietet. Die durchsichtig glasartigen Schichten bestehen aus amorphem Arsentrionyd, die porzellanartigen aus krystallinischem Arsentrionyd. Die amorphe (glasartige) Modifikation bleibt bei Abschluss von Luft und Feuchtigkeit, ebenso bei Aufbewahrung unter Wasser oder Alkohol unverändert, verwandelt sich jedoch an der Luft freiwillig und ohne Aenderung der chemischen Zusammensetzung in die krystallinische (porzellanartige). Die krystallinische (porzellanartige) Modifikation geht in die amorphe (glasige) über durch längeres Kochen mit Wasser oder mit Salzlösungen, deren Siedepunkt über 100° C. liegt.

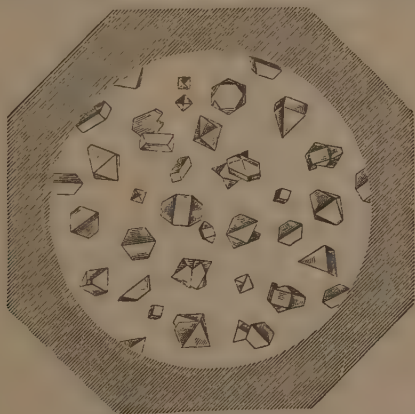


Fig. 10. Tetraëder und Oktaëder von Arsenigsäure-Anhydrid (sublim.) bei 200facher linearer Vergrösserung.

In Wasser ist das Arsentrionyd nicht unbeträchtlich löslich; doch verhalten sich die verschiedenen Modifikationen hierbei verschieden. Schwer löslich ist es in Alkohol, so gut wie unlöslich in Aether und in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Salzsäure, sehr leicht löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier nicht sauer und schmeckt auch nicht sauer, vielmehr süsslich-metallisch. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in regulären, durchsichtigen Oktaëdern aus, in der nämlichen Form aus der salzsauren Lösung. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich gegen 200° als weisser Dampf, der sich zu einem weissen Pulver verdichtet. Dasselbe besteht aus Oktaëdern und Tetraëdern.

Die Unterschiede, welche zwischen der amorphen und krystallinischen Modifikation existiren, sind lediglich physikalische und zwar folgende:

a) **Amorphes Arsentrioxyd.** (glasig.) Spez. Gewicht = 3,7335. Löslich in 25 Th. kaltem oder 9 Th. siedendem Wasser, oder 94 Th. absolutem Alkohol.

b) **Krystallinisches Arsentrioxyd** (porzellanartig). Spez. Gewicht = 3,699. Löslich in 80 Th. kaltem Wasser oder in 400 Th. absolutem Alkohol.

c) **Regulär krystallisirtes Arsentrioxyd.** Spez. Gewicht = 3,689. Es sind die aus Wasser oder Salzsäure anschliessenden, gut ausgebildeten Krystalle.

Arsentrioxyd und sein Dampf ist weiss und geruchlos. Treffen beide aber mit glühender Kohle zusammen, so erfolgt Reduktion zu metallischem Arsen  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 3\text{CO} + \text{As}_2$ . Das letztere ist metallisch glänzend und verflüchtigt sich beim Erhitzen. Der Dampf ist citronengelb und riecht noch in sehr starker Verdünnung knoblauchartig. Das Auftreten dieses Dampfes ist eines der wichtigsten Merkmale für die Erkennung des Arsens, doch hüte man sich, von diesem giftigen Dampfe erhebliche Mengen einzuathmen. Das Auftreten des knoblauchartigen Geruches wird der Bildung von Arsensuboxyd ( $\text{AsO}?$ ) zugeschrieben, nach anderen soll dem Arsendampf selbst der Knoblauchgeruch zukommen.

**Chemie.** Das Arsentrioxyd  $\text{As}_2\text{O}_3$  besitzt als Oxyd eines Metalloides saure Eigenschaften, ist als ein Säureanhydrid anzusehen und daher wissenschaftlich auch als „Arsenigsäureanhydrid“ zu bezeichnen. Das diesem Anhydrid entsprechende Säurehydrat, die hypothetische arsenige Säure  $\text{AsO}_3\text{H}_3$ , ist nicht bekannt, wahrscheinlich aber in der wässerigen Auflösung des Arsentrioxydes enthalten. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung erhält man immer nur das Anhydrid, wahrscheinlich, weil das Hydrat sich unter Wasserabspaltung

$$2 \text{AsO}_3\text{H}_3 = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3$$

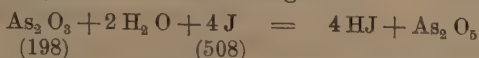
zerlegt.

Die Salze der arsenigen Säure heissen Arsenite und leiten sich meist von der „metaarsenigen Säure“  $\text{AsO}_2\text{H}$  ab, wie z. B. das Kaliumsalz  $\text{AsO}_2\text{K}$ ; einige, wie z. B. das Silbersalz  $\text{AsO}_3\text{Ag}_3$ , auch von der orthoarsenigen Säure  $\text{AsO}_3\text{H}_3$ .

**Prüfung.** 1) Man erhitzt ein stecknadelkopfgrosses Körnchen mittels der Löthrohrflamme auf einem Stück Holzkohle. Es muss der bekannte knoblauchartige Geruch auftreten, wobei man nicht länger als nöthig erhitzt und sich hütet, die giftigen Dämpfe einzuathmen. Diese Reaktion erbringt lediglich den Nachweis, dass überhaupt Arsen vorhanden ist und giebt über die Reinheit keinerlei Aufschluss. 2) In 15 Th. siedenden Wassers löst sich arsenige Säure, wenn auch langsam, auf; auch diese Angabe ist eine rein beschreibende. Man bringe 0,5 g des gepulverten Arsentrioxydes in ein Reagensglas, füge 7,5 ccm Wasser hinzu, mache mittels des Schreibdiamanten eine das Niveau angegebende Marke und setze die Vorrichtung in ein anzuheizendes Wasserbad ein. Auch bei ganz reinem Arsenik kann der Auflösungsvorgang 2–3 Tage lang in Anspruch nehmen; das während des Erhitzens verdampfte Wasser ist zu ersetzen. — 3) Das Präparat sei völlig flüchtig; man bringe 0,1 bis 0,2 g in ein Glühröhrchen und erhitze dieses über einem kleinen Flämmchen. Das sublimirende Arsenik setzt sich an den kälteren Theilen des Glases in Form der abgebildeten Krystalle (Fig. 10) ab. Man betrachte diese mit einer Lupe und sehe zu, ob ein nichtflüchtiger Rückstand hinterblieben ist, der aus Gips, Schwerspath, Talk u. s. w. bestehen könnte. — 4) Man löse 0,5 g Arsenik in 5 g Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen auf; die Lösung muss annähernd klar sein. Trübung oder Niederschlag könnten herrühren von Antimonoxyd, Gips, Kreide, Schwerspath, Talk. Diese Lösung versetze man nach dem Erkalten mit 10 ccm verdünnter Salzsäure. Eine hierbei entstehende gelbliche Färbung oder Trübung würde Schwefelarsen, eine nicht seltene Verunreinigung des Arsens, anzeigen. Es ist zweckmässig, die salzsaure Flüssigkeit sogleich und auch noch nach Verlauf einiger Stunden auf die Gelbfärbung hin zu beobachten. 5) Gehaltsbestimmung. Man übergiesse 0,5 g arsenige Säure und 3 g Kaliumbicarbonat mit 20 ccm siedendem Wasser, unterstütze die Auflösung event. durch Erwärmen im Wasserbade, und fülle nach dem Erkalten bis auf 100 ccm auf. Von dieser Lösung pipettirt man 10 ccm in ein anderes



Kölbchen ab und lässt 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung zufließen, worauf Entfärbung erfolgen soll. Die Umsetzung der arsenigen Säure mit Jod in alkalischer Lösung erfolgt nach der Gleichung:



Da 1 ccm Jodlösung = 0,0127 g Jod enthält, so werden dieser Jodmenge  $(508 : 198 = 0,0127 : x; x = 0,00495)$  grade 0,00495 g, daher den verbrauchten 10 ccm Jodlösung = 0,0495 g arsenige Säure entsprechen. Da 0,05 g des Präparates (der  $\frac{1}{10}$  Theil von 0,5 g) in Arbeit genommen waren, so ergibt sich daraus, dass der Gehalt an  $\text{As}_2\text{O}_3$  in der arsenigen Säure mindestens 99 Proc. betragen soll.

**Dispensation** des Arsens. Arsenigsäureanhydrid wird in Auflösung, in Pulvern oder in Pillen dispensirt. Die Auflösung wird am sichersten und leichtesten in einem Reagircylinder unter Erwärmen bewerkstelligt. Die Auflösung in einem Porzellanmörser ist unpraktisch, weil der gepulverte Arsenik sich sehr schwer mit Wasser benetzt. Zu Pulvermischungen ist der Arsenik in dem Arsenikmörser zuvor möglichst fein zu zerreiben, dann mit einer geringen Menge des Vehikels (z. B. etwas hartem Zucker) nochmals innig zu verreiben, worauf endlich der Rest des Vehikels zuzumischen ist. Zu Pillenmassen ist die Zerreibung zu feinem Pulver in gleicher Weise auszuführen. Bevor man zur Anfertigung des Receptes schreitet, hat man die Höchstgaben nachzusehen, ob im vorliegenden Falle dem Gesetze genügt und beim Ueberschreiten der stärksten Gabe das Ausrufungszeichen vorhanden ist. An Kinder oder Unmündige, welche als Boten des Patienten dienen, darf die arsenikhaltige Arznei nicht abgegeben werden. Die Abgabe des reinen weissen Arsens im Handverkauf ist nur dann gestattet, wenn der Giftschein eine technische Verwendung angiebt. Reiteraturen arsenikhaltiger Arzneien ohne besondere Anordnung des Arztes sind untersagt. Als Gift für Ungeziefer wird Arsenikpulver mit Ultramarin, Zinnober oder Kohlepulver oder Chlorophyll vermischt — natürlich ebenfalls nur gegen Giftschein — abgegeben.

**Aufbewahrung.** Die arsenige Säure (Arsenigsäureanhydrid) gehört zu den direkten Giften und ist deshalb nach der gesetzlichen Vorschrift in einem abgesonderten, verschlossenen Raume oder einem verschlossenen Schranke mit der Aufschrift „Arsenicalia“ aufzubewahren. Den Schlüssel zu diesem Behältniss hat der Vorstand der Apotheke in Verwahrung. In demselben Raume sollen sich ein Porzellanmörser, Horn- oder Porzellanlöffel und eine Handwaage befinden, sämmtlich mit „Arsenik“ und drei Kreuzen signirt, welche Geräthschaften ausschliesslich bei der Bereitung von Arsenikmischungen und zum Abwägen des Giftes Anwendung finden.

Das Arzneibuch lässt die arsenige Säure vorrätig halten entweder in Stücken oder in Pulverform. Zweckmässig wird der Apotheker indessen wie früher Arsenik in Stücken beziehen und diesen oder ein aus demselben bereitetes Pulver vorrätig halten. Die nothwendige Folge der Zulassung des gepulverten Arsens war die Gehaltsbestimmung der arsenigen Säure durch Titration.

Weisser Arsenik, welcher etwa für technische Zwecke z. B. zum Ausstopfen oder zum Vergiften von Thieren vorrätig gehalten werden sollte, ist ebenfalls in dem Giftschrank in der Abtheilung „Arsenicalia“ aufzubewahren, doch sei das Gefäss deutlich „*Arsenicum album venale pulveratum*“ signirt.

Das **Pulvern** des weissen Arsens geschehe stets unter Beobachtung äusserster Vorsicht. Kleine Mengen, wie sie zum Recepturgebrauch nöthig sind, pulvert man einfach im Porzellanmörser. Doch soll dies niemals auf dem Receptirtische geschehen. Man breite auf einem Tische im Laboratorium einen grossen Bogen dunklen Papiers aus und stelle auf diesen den Mörser und alle übrigen Utensilien. Nach erfolgter Pulverung räume man sofort alles weg, ver-

brenne den Papierbogen, lasse den Tisch mit Sodalaugé abwaschen und ver-  
säume nicht, sich sofort die Hände zu waschen und den Mund auszuspülen.

Grössere Mengen von Arsenik zu pulvern, vermeide der Apotheker im  
Allgemeinen. Es ist viel rathsamer, für technische Zwecke direkt Arsenpulver  
zu kaufen und dessen Reinheit analytisch zu kontrolliren.

Die **Anwendung** des Arséniks als Arzneimittel ist gegenwärtig nur noch eine seltene.  
Bei innerer Medikation wird meist die Fowler'sche (sprich Fauler'sche) Lösung ver-  
ordnet. Aeusserlich dient Arsenik als Aetzmittel bei Krebs, Lupus, phagedänischen  
Geschwüren und wird mit Morphinum und Kreosot kombinirt zur Zerstörung der Zahn-  
pulpa (Nervtöden) angewendet. In Folge von Resorption können auch bei äusserlicher  
Anwendung Intoxikationen eintreten. Innerlich giebt man Arsenik zur Belebung des  
Stoffwechsels bei verschiedenen Hautkrankheiten, namentlich Psoriasis, ferner gegen  
schwere intermittirende Fieber, gegen welche Chinin erfolglos war. Die grösste Einzel-  
gabe ist = 0,005 g, die grösste Tagesgabe 0,02 g. Darüber hinausgehende Gaben werden  
zwar als „periculosa“ angesehen, doch können nach eingetretener Gewöhnung unter  
Umständen noch sehr viel höhere Gaben ohne Schaden vertragen werden.

Bei Thieren wird noch viel Arsenik angewendet. Aeusserlich in Form von  
Salben gegen sehr verschiedene Schäden, in Abkochungen zum Vertreiben des Ungeziefers  
bei den Hausthieren; doch ist diese Anwendung recht gefährlich und von einigen Re-  
gierungen untersagt. Innerlich giebt man es namentlich Pferden (zu 0,1—0,2 g  
täglich), welche dadurch wohlaussehend und glattfellig werden. — Die Verwendung als  
Gift gegen Ratten und Mäuse hat seit Einführung des Phosphors zu gleichem Zwecke  
wesentlich abgenommen.

Technisch findet der Arsenik Verwendung zur Fabrikation der Arsensäure, des  
Schweifurtergrüns, in der Glasfabrikation zur Entfärbung der Glasflüsse, hier und da  
noch zum Ausstopfen von Thierbälgen, in der Hutmacherei beim Schwarzfärben der  
Hüte. Eine Lösung von Arsenik in Glycerin dient als Mordant (Beize) in der Kattun-  
druckerei, eine Lösung in Salzsäure zum Graubeizen von Messing (bei Mikroskopen etc.).

Als Gegengift bei Arsenvergiftungen wirkt, solange das Gift noch nicht resor-  
birt ist, frisch gefälltes Eisenhydroxyd, wie es in dem Antidotum Arsenici (Fuchsii)  
enthalten ist, am sichersten. Früher benutzte man das Ferrum hydricum in Aqua,  
ferner Kalkwasser und gebrannte Magnesia. Alle diese Basen wirken dadurch antidotisch,  
dass sie mit arseniger Säure unlösliche Salze (Arsenite) bilden, welche später durch die  
Magenpumpe, oder Brech- oder Abführmittel aus dem Organismus entfernt werden.

## Acidum benzoïcum.

**Benzoëssäure.** Acidum benzoïcum sublimatum. Flores Benzoës. Acide benzoïque.

Acide de benjoin. Fleurs de benjoin. Benzoic acid. Flowers of benzoin.

Durch Sublimation aus Benzoë gewonnene weissliche, später gelbliche  
bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seiden-  
artigem Glanze, benzoëartigem und zugleich brenzlichem, jedoch weder  
ausgesprochen brandigem, noch harnartigem Geruche; in etwa 370 Theilen  
kaltem Wasser, reichlich in siedendem Wasser, sowie in Weingeist, Aether  
und Chloroform löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Zu siedendem  
Wasser im Ueberschusse gefügt, schmilzt der ungelöst bleibende Theil  
zu einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit, die sich am Boden des  
Gefässes ansammelt.

Im Probirrohre erhitzt, schmilzt Benzoëssäure zuerst zu einer gelb-

lichen bis schwach bräunlichen Flüssigkeit und sublimirt dann vollständig oder mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes.

Wird 1 g Benzoësäure mit 50 ccm Wasser und 1 ccm Normal-Kalilauge übergossen und unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen, so bildet sich in der klar abgegossenen Flüssigkeit, auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung, ein schmutzigrother Niederschlag. — 1 Theil Benzoësäure, in einem lose verschlossenen Probirrohre mit 1 Theile Kaliumpermanganat und 10 Theilen Wasser einige Zeit gelinde erwärmt, darf nach dem Erkalten beim Oeffnen des Rohres einen Geruch nach Bittermandelöl nicht zeigen. — 0,1 g Benzoësäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung geben; wird durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoësäure wieder ausgeschieden, und die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so muss die Flüssigkeit nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos erscheinen. — 0,2 g Benzoësäure, mit 0,3 g Calciumkarbonat gemischt und nach Zusatz von etwas Wasser eingetrocknet und geglüht, müssen einen Rückstand hinterlassen, der, in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt, durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt werden darf.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Blaise de Vigenèr (1608) stellte zuerst die Benzoësäure durch Sublimation aus der Benzoë dar und nannte sie Benzoëblumen. Ehrenfried Hagedorn, Arzt zu Görlitz, stellte 1671 durch Mischen von Benzoëtinktur und Wasser die Jungfernmilch (Magisterium Benzoës) her und fand in dem abkolirten Wasser in Folge allmählicher Verdunstung des Wassers Benzoësäurekrystalle abgeschieden vor, welche er den Flores Benzoës ähnlich erkannte. Diese Krystalle hielt man damals für ein Salz. Erst 100 Jahre später erkannte Lichtenberg dieses Salz als eine eigenthümliche Pflanzensäure. Scheele gab 1775 ein Verfahren zur Darstellung der Benzoësäure auf nassem Wege an, indem er Benzoë mit Kalkwasser auszog und das Calciumbenzoat mittelst Salzsäure zersetzte. Götting wandte 1781 in Stelle des Kalkes Natriumkarbonat an. In neuerer Zeit erzeugt man die Benzoësäure aus Hippursäure, Bittermandelöl, Zimmtsäure, Phtalsäure etc. auf chemischem Wege.

**Vorkommen.** Das Benzoëharz enthält die Benzoësäure in grösster Menge und zwar zu 10—19 Proc. Sie kommt in geringerer Menge vor im Perubalsam, Tolubalsam, Drachenblut, Storax, im Harz der *Xanthorrhoea hastilis* und mehreren anderen Harzen, im Castoreum und in gefaultem Harn. Aus der Hippursäure entsteht sie durch Fäulniss. Sie findet sich in grösserer Menge in den Preisselbeeren, häufig in starken Spuren im Zimmtöl, Bergamottöl, Majoranöl, im Sternanis, in der Vanille, in der Kalmuswurzel, in der Alant- und Bibernellwurzel, im Samen von *Evonymus Europaeus* L. (die Früchte des Pfaffenhütchens wurden früher gegen Krätze und Kopfgrind gebraucht), in *Anthoxanthum odoratum* L. (welches auch Cumarin enthält), in *Asperula odorata* L. (Waldmeister gilt als Mittel gegen Herzklopfen). Ueberhaupt ist die Benzoësäure im Pflanzenreiche viel weiter verbreitet, als sonst angenommen zu werden pflegt, z. B. in den meisten Wiesengräsern enthalten. Aus Bittermandelöl, Benzaldehyd, Zimmtsäure, Naphthalin, Cumol, Styrol, Proteinstoffen etc. entsteht die Benzoësäure durch Oxydation.

**Handelssorten.** Die im Handel vorkommenden Sorten von Benzoësäure kann man auf folgende Grundtypen zurückführen.

1. Benzoësäure aus Benzoëharz und zwar a) auf trockenem Wege (durch Sublimation); b) auf nassem Wege (durch Ausziehen mit Alkalien, dargestellt).

2. Benzoësäure aus Harn. Je nachdem Rinder- oder Pferdeharn zur



Darstellung benutzt wurde, unterschied man früher „Taurinharnbenzoösäure“ und „Equinharnbenzoösäure“.

3. Synthetische oder künstliche Benzoösäure. Mit diesem Namen umfasst man alle aus Benzolderivaten wie Toluol, Naphthalin u. s. w. durch energische chemische Prozesse künstlich hergestellte Sorten.

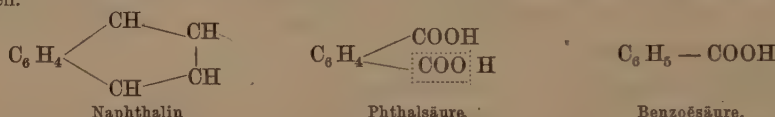
Bezüglich der chemischen Reinheit dieser verschiedenen Sorten ist Folgendes zu beachten: Die reinste Benzoösäure ist unzweifelhaft die auf chemischem Wege dargestellte künstliche oder synthetische. Ihr sehr nahe steht die aus Urin gewonnene. Das Präparat des Arzneibuches ist jedoch keine reine Benzoösäure, sondern vielmehr eine solche, welche mit erheblichen Mengen riechender Destillationsprodukte des Benzoëharzes beladen ist.

**Künstliche Benzoösäure** lässt sich durch geeignete Behandlung zahlreicher Benzolabkömmlinge gewinnen. Von Verfahren, welche vorgeschlagen, bez. im Gebrauche sind, seien folgende aufgeführt: 1. Benzoösäure aus Benzylchlorid (nach Lunge und Petri). Toluol wird durch Einwirkung von Chlor in Benzylchlorid verwandelt



und dieses darauf durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zu Benzoösäure oxydirt. Soll sich in der Praxis nicht bewährt haben.

2. Benzoösäure aus Naphthalin. Das bekanntlich sehr wohlfeile Naphthalin wird durch Erhitzen mit Salpetersäure in Phthalsäure übergeführt. Man stellt das Calciumsalz der Phthalsäure dar und erhitzt dasselbe mit dem gleichen Molekulargewicht von Calciumhydroxyd auf 330–350°, wobei Calciumbenzoat und Calciumcarbonat entstehen.



3. Aus Benzotrichlorid. In siedendes und belichtetes Toluol wird Chlor eingeleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Es hat sich nun Benzotrichlorid  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 + 3\text{Cl}_2 = 3\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$  gebildet. Das letztere wird alsdann durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in Benzoösäure übergeführt.



Nach diesem Verfahren wird zur Zeit die Hauptmenge der künstlichen Benzoösäure erzeugt. Zu beachten ist, dass nur durch die Chlorirung des Toluols bei Siedehitze und unter Belichtung das Chlor in die Seitenkette<sup>1)</sup> eintritt. Aber auch bei Beobachtung dieser Bedingungen werden neben viel Benzotrichlorid stets kleine Mengen gechlorter Benzotrichloride entstehen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ , welche dann gechlorte Benzoösäuren liefern. Daher ist die nach dieser Methode erhaltene Benzoösäure stets chlorhaltig, d. h. sie enthält gechlorte Benzoösäure. Die Preislisten führen dieses Präparat als „*Acidum benzoicum e Toluolo*“ auf.

**Benzoösäure aus Harn.** Im Harn der Rinder und Pferde kommt ein Abkömmling der Benzoösäure in nicht unbedeutlicher Menge vor: die Benzoylamidoessigsäure oder das Benzoylglycocoll, auch „Hippursäure“ genannt, von der Zusammensetzung  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}) \cdot \text{COOH}$ . Bei energischer Behandlung mit Säuren oder mit Alkalien spaltet sich die Hippursäure unter Aufnahme von Wasser in Amidoessigsäure (d. i. Glycocoll) und in Benzoösäure



Zur Gewinnung der Benzoösäure aus Harn wird Harn von Pferden oder Rindern gesammelt, falls er sauer reagirt mit Natriumcarbonat neutralisirt und nun auf  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  seines ursprünglichen Volumens eingedampft. Man stellt einen Tag bei Seite, filtrirt, säuert, um die Hippursäure in Freiheit zu setzen, mit Salzsäure an, erwärmt nochmals und setzt dann die Mischung 1–2 Tage lang an einen kühlen Ort. Die ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus Hippursäure. Man sammelt und wäscht sie; schliesslich werden sie noch feucht mit konc. Salzsäure erwärmt, und die Lösung nach 15 Minuten langem Kochen bei Seite gestellt. Die sich jetzt ausscheidenden Krystalle von Benzoösäure

<sup>1)</sup> In der Kälte, bei Anwesenheit von Jod und im Dunklen tritt das Chlor in den Benzolkern unter Bildung gechlorter Toluole, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$ .

sind noch gefärbt, können aber gereinigt werden a) durch Behandeln mit Thierkohle, b) durch Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure, c) durch Ueberfüllen in das Kalksalz und Abscheiden aus diesem durch Salzsäure, d) durch Destillation mit Wasserdämpfen.

Der so gewonnenen Benzoessäure haftet in der Regel ein urinöser Geruch an, auch enthält sie noch Stickstoffverbindungen und entwickelt beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge Ammoniak. Zum medicinischen Gebrauche darf Benzoessäure aus Harn nicht benutzt werden; die Preislisten führen dieses Präparat als *Acidum benzoicum ex urina* auf.

**Benzoessäure aus Harz.** A. Auf nassem Wege bereitete. Da die Benzoessäure in dem Benzoëharz fertig gebildet und zwar zum grössten Theil in freiem Zustande in demselben enthalten ist, so kann man sie aus dem Harz leicht gewinnen, z. B. indem man durch Einwirkung von Alkalien die Benzoessäure in ein leicht lösliches Salz verwandelt und sie aus dieser Lösung durch stärkere Säuren abscheidet:

Man löscht 1 Th. Aetzkalk und rührt soviel Wasser hinzu, dass ein dünner Brei entsteht; dann siebt man 4 Th. von Zimmtsäure freies, gepulvertes Benzoëharz hinein und lässt diese Mischung unter öfterem Umrühren zunächst einige Tage hindurch an einem warmen Orte stehen. Hierauf fügt man 50 Th. lauwarmes Wasser unter gutem Durcharbeiten hinzu und kocht die Mischung, bis etwa  $\frac{1}{3}$  des Wassers verdampft ist. Hierauf giesst man die wässrige Flüssigkeit noch heiss durch einen Spitzbeutel, kocht den Rückstand nochmals mit 25 Th. Wasser aus, und giesst wieder heiss durch den Spitzbeutel. Dieses Auskochen wird nochmals mit 25 Th. Wasser wiederholt. Man lässt die kolirten Flüssigkeiten etwas absetzen, dampft sie auf etwa 40 Th. ein und filtrirt nach völligem Erkalten. Zu dem vollständig erkalteten Filtrat setzt man allmählich Salzsäure unter Umrühren hinzu, bis sich keine Benzoessäure mehr abscheidet. Nach 1tägigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Die Anwendung von Natriumcarbonat an Stelle von Kalkmilch ist nicht zu empfehlen.

Die nach diesem Verfahren gewonnene Benzoessäure ist nicht officinell. Die Preislisten führen sie als „*Acidum benzoicum e resina praecipitatum*“ auf. Gegenüber der Sublimation bietet das Ausziehen der Säure auf nassem Wege allerdings den Vortheil, dass die Ausbeute an Benzoessäure eine bessere ist. Aber das Präparat besitzt nicht das Aroma der sublimirten Benzoessäure. Will man Harzrückstände, welche bei der Sublimation von Benzoëharz zurückblieben, zur Gewinnung von Benzoessäure auf nassem Wege verwerten, so nimmt man auf 1 Th. Aetzkalk 5—6 Th. Harzrückstände. Die auf nassem Wege hergestellte Benzoessäure hinterlässt beim Verbrennen immer etwas Asche!

B. Durch Sublimation bereitete. Dieses Präparat ist das vom Arzneibuch aufgenommene.

Es ist nothwendig, das Präparat des Arzneibuchs aus einem Benzoëharz darzustellen, welches frei von Zimmtsäure ist. Ehe man zur Sublimation schreitet, muss man sich also vergewissern, dass das zu verarbeitende Benzoëharz auch wirklich zimmtsäurefrei ist. Zu diesem Zwecke digerirt man 5 g eines guten Durchschnittsmusters des gepulverten Benzoëharzes mit einer heissen Lösung von 1,3 g kryst. Natriumcarbonat in 15 g Wasser eine Stunde lang, filtrirt nach dem Erkalten und fällt aus dem Filtrat die Benzoessäure durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Die ausgewaschenen Krystalle werden alsdann in einem Probirrohre mit conc. Kaliumpermanganatlösung übergossen und das lose verschlossene Rohr in ein erwärmtes Wasserbad eingesetzt. Es darf der Geruch nach Bittermandelöl nicht auftreten. S. unter Prüfung.

Penang- oder Sumatra-Benzoë ist stets zimmtsäurehaltig, Siam-Benzoë in der Regel zimmtsäurefrei. Gewinnung einer probehaltigen Benzoessäure (nach dem Arzneibuch) aus zimmtsäurehaltigem Benzoëharz ist unmöglich. Durch fraktionirte Sublimation gelingt es nicht, die leichter flüchtige Benzoë-

säure von der schwerer flüchtigen Zimmtsäure abzuscheiden, und durch Reinigungsverfahren auf nassem Wege (Oxydation mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat) kann man wohl die Zimmtsäure entfernen, bez. in Benzoësäure umwandeln, aber das Präparat ist dann eben nicht dasjenige des Arzneibuches.

Man wähle ein wohlfeiles Siambenzoëharz (*in sortis, in massis*) nicht die theure Mandelbenzoë zur Darstellung von Benzoësäure. — Durch Sublimation erhält man bei mässigen Temperaturen nur etwa  $\frac{2}{3}$  der vorhandenen Benzoësäure. Wollte man, um grössere Ausbeute zu erzielen, die Sublimationstemperatur steigern, so würde man unangenehm riechende Präparate erhalten. Zweckmässig ist es unbedingt, die zu verarbeitende Benzoë zu pulvern, die Rinden- und Holzstücke auszulesen und das Pulver vor der Sublimation auszutrocknen. Um die Ausbeute zu steigern, kann man die Sublimation nach 3—4 stündiger Dauer unterbrechen. Der Harzrückstand wird alsdann mit (kalkfreiem! weil sonst Benzol entsteht) Sand gemischt und nochmals der Sublimation unterworfen. Um recht gut ausgebildete Krystalle von Benzoësäure zu erzielen, ist es nothwendig, die Abkühlung der Benzoësäuredämpfe nicht zu plötzlich, sondern langsam und gleichmässig erfolgen zu lassen. Es ist daher die Sublimation nicht in einem kalten und zugigen Raume vorzunehmen und die Sublimirtemperatur recht sorgsam zu beobachten.

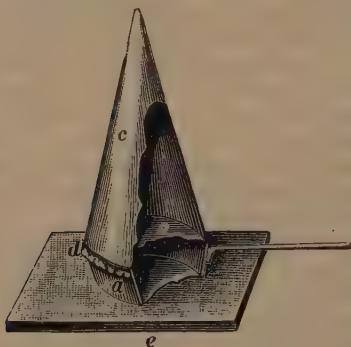


Fig. 11. Kleiner Apparat z. Benzoësäuresublimation.

**Darstellung.** Um kleinere Mengen der officinellen Benzoësäure, etwa zur Belehrung der Zöglinge, darzustellen, bringt man in einen 4—5 cm hohen und etwa 20 cm weiten Tiegel (a) aus Gusseisen oder Schwarzblech grobgepulvertes und getrocknetes Benzoëharz in etwa 2—3 cm hoher Schicht, bedeckt den Tiegel mit einer Scheibe (o) lockeren Filtrirpapiere, welche mit vielen Nadelstichen durchbohrt und an den Rand des Tiegels mit Stärkekleister festgeklebt ist. Ueber die Papierscheibe setzt man einen aus starkem Papier geklebten Hut (c) in Dütenform, welcher (bei d) durch Bindfaden befestigt ist. Diese Vorrichtung setzt man auf ein geheiztes Sandbad, z. B. auf eine mit nicht zu dicker Schicht Sand bedeckte heisse Heerdplatte. Um den Tiegel herum schichtet man den Sand etwas in die Höhe, auch kann man zweckmässig in die Sandschicht ein Thermometer einsetzen. Man leitet die Erwärmung der Sandschicht so, dass

ihre Temperatur zwischen 160—180° bleibt. Steigt die Temperatur erheblich über 180° hinaus, so fällt die Benzoësäure sehr stark gefärbt und brenzlich riechend aus. Nach 5—6 Stunden ist die Sublimation beendet; man nimmt alsdann den Apparat vorsichtig auseinander und sammelt die in dem Papierhute befindlichen Benzoësäurekrystalle. Die über dem Tiegel angebrachte Scheibe von durchlöchertertem Papier hat den Zweck, das Zurückfallen von Benzoësäurekrystallen in den Tiegel zu verhindern; andererseits aber zeigt sie den Nachtheil, dass erhebliche Menge Benzoësäure in Dampfform oder in geschmolzenem Zustande in diese Scheibe eindringen, wodurch die Ausbeute natürlich verringert wird.

Gleichfalls für Darstellung im kleineren Massstabe empfiehlt Starting (Arch. Pharm. 1889. 410) nachstehende Anordnung: Ein Kasten von 83 cm Länge, 31 cm Breite und 31 cm Tiefe wird, wenn die Innenflächen nicht glatt gehobelt sind, mit weissem Glanzpapier ausgeklebt, Deckel und Fugen werden von aussen zugeklebt. In die Längsseite des Kastens schneidet man ein dem Sublimirgefäss genau entsprechendes, rundes Loch ein. Als Sublimirgefäss dient ein halbkugelförmiges Gefäss aus getriebenem Schwarzblech, Messing oder Kupfer von 8 cm Durchmesser und 5 cm Höhe. Man beschickt dasselbe mit etwa 40 g gepulvertem und vorher getrocknetem Benzoëharz und dreht es nun etwa 1,5 cm tief in den Kasten ein. 5—8 cm über dem Sublimirgefäss ist ein auf Leisten ruhender Rahmen mit durchlöchertertem Filtrirpapier angebracht, um das Zurückfallen der Benzoësäure zu verhindern. Das Sublimirgefäss wird nun mittels einer kleinen Spiritusflamme erwärmt. Nach 4—5 Stunden lässt man er-



kalten, entfernt das Sublimiergefäß vorsichtig, kratzt den Harzrückstand heraus und beschickt das Gefäß mit einer neuen Menge Benzoëharz. Der Kasten wird zur Entnahme der Benzoësäure nach einer Reihe (12—15) hinter einander ausgeführter Sublimationen geöffnet. Die Ausbeute soll bis zu 25 Proc. betragen.

Die von verschiedenen Operationen stammende Benzoësäure ist stets sorgfältig zu mischen, weil die einzelnen Parthien in der Regel etwas verschieden ausfallen.

**Darstellung** der Harzbenzoësäure im Grossen. Der hierzu nöthige Apparat hat eine andere Konstruktion. Er besteht aus einer Schwarzblechkapsel (*a*), einem kasserolartigen Gefäß von 10—12 cm Höhe und 25—30 cm Weite. Der Deckel dieses Gefäßes hat einen Tubus, in welchen mittels eines durchbohrten Korkes ein Thermometer (*t*) eingesetzt wird. Diese Kapsel (*a*) ist zugleich Sandbad, denn der Boden wird mit einer 1 cm hohen trockenen Sandschicht bedeckt und auf diese Schicht ein eisernes tiegelförmiges Gefäß gesetzt, dessen Seitenwandung bis an die Rohrmündung reicht, mit welcher die eiserne Kapsel mit dem Sublimatkasten (*b*) verbunden ist. Die Wandung des tiegelförmigen Gefäßes steht von der Wandung der Kapsel 0,4—0,5 cm ab,

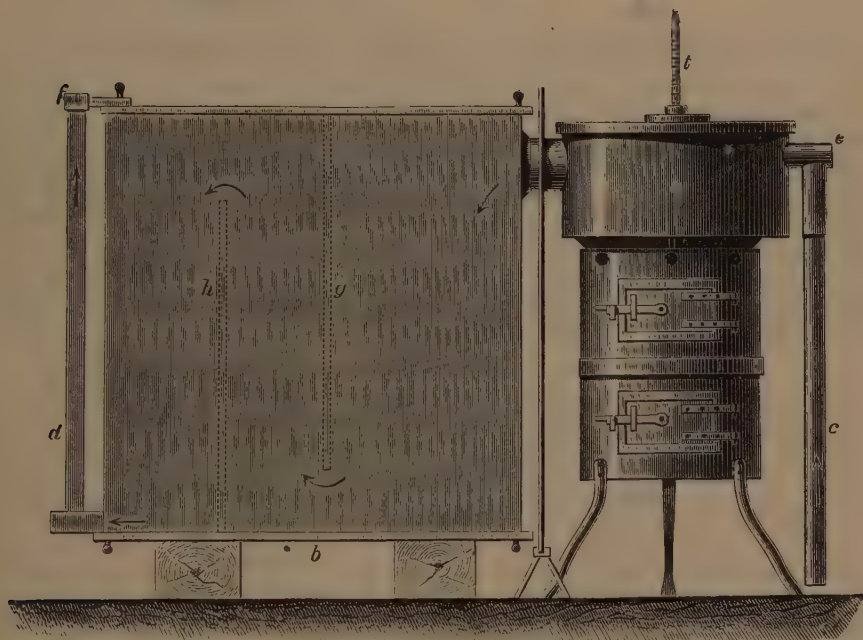


Fig. 12. Hager's Apparat zur Darstellung sublimirter Benzoësäure ( $\frac{1}{50}$  lin. Grösse).

und die dadurch gebildete Fuge wird mit trockenem, heissem, reinem Sande ausgefüllt, das tiegelförmige Gefäß aber bis über die Hälfte oder zu  $\frac{3}{4}$  mit gepulvertem Benzoëharz angefüllt, welches während einer Woche über gebranntem Kalk gut ausgetrocknet ist.

Durch das eiserne Rohr steht, wie bemerkt ist, die Kapsel mit dem Sublimatkasten (*b*), der aus Holz, mit glattem Papier ausgeklebt, besteht und innen durch zwei unvollkommene Scheidewände (*h* und *g*) eine Zuginrichtung in der durch Pfeile angegebenen Richtung hat und mit einem Schornstein (*d f*) versehen ist, in Verbindung. Dem Kommunikationsrohre gegenüber findet sich an der Kapsel (*a*) ein Tubus (*e*), in welchen ein Luftrohr (*e c*) eingesetzt ist. Dieses Luftrohr hat den Zweck, einen gelinden Luftstrom durch die Kapsel und den Sublimatkasten zu unterhalten und den in der Kapsel erzeugten Säuredampf in den Kasten überzuführen. Dass dieser Zug nicht zu heftig werde, ist Sorge des Arbeiters. Durch eine Schraubenklemme an einem eingesetzten Schlauchstück aus vulkanisirtem Gummi kann der Zug geregelt werden. Die Luft, welche in die eiserne Kapsel eintritt, darf jedoch nicht kalt und auch nicht feucht

sein. Um beides zu erreichen, setzt man ein Glasrohr mit Bimsteinstücken, welche mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt sind, an und legt ein kupfernes oder eisernes Rohrstück in Mitten des Rohrtractus ein, welches durch eine Weingeist- oder Gasflamme heiss erhalten wird. Das Kommunikationsrohr zwischen Kapsel und Kasten ist nothwendig aus Eisenblech gearbeitet und sitzt fest an dem Kasten, mit einem manschettenartig im rechten Winkel abstehenden Rande innerhalb des Kastens dicht an dessen Wandung mit Schrauben befestigt. Mit der Kapsel wird das Rohr durch Lutirung (Lehm) dicht verbunden.

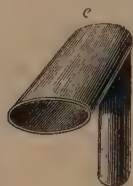


Fig. 13. Tubusansatz der Kapsel.

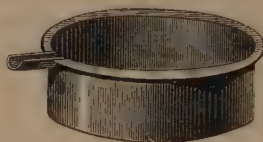
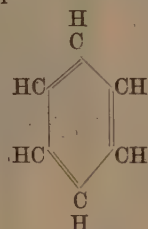


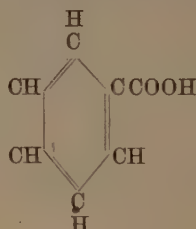
Fig. 14. Tiegelförmiges Einsatzgefäß.

Das Thermometer reicht bis fast in die Mitte der Kapsel und die dort abgelesene Temperatur von  $130-140^{\circ}$  giebt ungefähr eine Hitze von  $150-160^{\circ}$  in der geschmolzenen Harzmasse an. Eine gelinde Erwärmung des Kastens ist erwünscht und findet durch den Windofen statt; sollte aber die Wärme der dem Ofen zugewendeten Seite ungefähr  $60^{\circ}$  übersteigen, so schiebt man zwischen Kasten und Ofen einen Schirm. Der Raum, in welchem die Operation vorgenommen wird, soll warm ( $20-25^{\circ}$ ) sein und eine trockne Luft enthalten.

**Chemie.** Die Benzoësäure hat die Formel  $C_7H_6O_2$  oder  $C_6H_5COOH$ . Sie leitet sich vom Benzol dadurch ab, dass ein H-Atom des Benzolkerns durch eine Carboxylgruppe — COOH ersetzt ist.



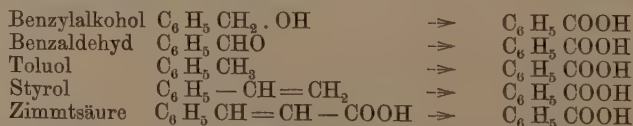
Benzol



Benzoësäure.

Ihren Namen hat sie erhalten, weil sie zuerst aus Benzoëharz gewonnen wurde, während das Benzol seinen Namen daher führt, dass es aus Benzoë oder Benzoësäure durch Destillation mit Aetzkalk (Oleum Benzoës = Benzol) erhalten wurde.

Sie entsteht in theoretisch sehr einfacher Weise durch Oxydation aus allen jenen Benzolabkömmlingen, welche sich vom Benzol dadurch ableiten, dass ein H-Atom desselben durch eine Fettseitenkette ersetzt ist. Bei der Oxydation nämlich wird jede Fettseitenkette des Benzolkernes, möge sie konstituiert sein wie sie wolle, immer in die Carboxylgruppe verwandelt. In dieser Weise entsteht die Benzoësäure durch Oxydation aus



Auf dieser Reaktion beruht die wichtige Darstellung der Benzoësäure aus Toluol (Benzotrichlorid, s. vorher) und die Ueberführung der Zimmtsäure in

**Benzoësäure.** — Synthetisch kann sie durch Erhitzen von Benzol mit Aluminiumchlorid und Kohlensäure erhalten werden  $C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5 \cdot COOH$ .

Die Benzoësäure besitzt nur eine Carboxylgruppe —  $COOH$ , daher ist sie eine einbasische und zwar ziemlich starke Säure. Sie zersetzt z. B. in wässriger Lösung die Carbonate mit Leichtigkeit. Die Salze der Benzoësäure sind fast durchweg normale d. h. der Formel  $C_6H_5COOM$  entsprechende, in welcher Formel — M ein einwerthiges Metall darstellt. Sie heissen Benzoate und entstehen entweder durch Neutralisation der Benzoësäure mit Basen, z. B. das Natriumsalz aus Natriumcarbonat und Benzoësäure, das Ammoniumsalz aus Ammoniak und Benzoësäure, oder durch Umsetzung, wie z. B. das Bleisalz, Eisensalz und das Silbersalz. Die Salze krystallisiren fast durchweg sehr gut, und sind auch meist in Wasser oder in Alkohol löslich.

Schwer löslich in Wasser bez. in neutralen Flüssigkeiten sind das Silbersalz (weiss), Bleisalz (weiss) und das Eisensalz (rehfarben).

Mit Alkoholen bildet die Benzoësäure Aether, z. B. mit dem Aethylalkohol den Benzoësäureäthyläther  $C_6H_5COOC_2H_5$ . Die Aether entstehen am leichtesten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkohole z. B.  $C_6H_5COCl + C_2H_5OH = HCl + C_6H_5CO_2C_2H_5$ . Gegen Oxydationsmittel ist die Benzoësäure sehr beständig (daher kann sie auch durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat gereinigt werden), durch energische Reduktionsmittel wird sie successive zu Benzaldehyd  $C_6H_5CHO$  und zu Benzylalkohol reducirt. — An charakteristischen Reactionen ist die Benzoësäure verhältnissmässig arm. Wenn wir von den gleich zu besprechenden physikalischen Eigenschaften und der Bildung des rehfarbenen Eisensalzes absehen, so ist als wichtigste Reaction die zu merken, dass Benzoësäure beim Destilliren mit Kalkhydrat in Benzol übergeht, welches letztere schon in den geringsten Mengen durch Ueberführung in Nitrobenzol erkannt werden kann. Allerdings tritt Bildung von Benzol bei der gleichen Behandlung auch bei anderen Benzolderivaten ein.

**Eigenschaften der reinen Benzoësäure.** Reine Benzoësäure bildet farblose, glänzende, biegsame, undurchsichtige, geruchlose Nadeln, welche bei  $120^\circ$  schmelzen, bei  $250^\circ$  destilliren, aber schon weit unter ihrem Siedepunkt sublimiren. Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser, kleine Verunreinigungen ertheilen ihr jedoch diese Eigenschaft und machen sie auch in Wasser leichter löslich. Mit Wasserdämpfen ist Benzoësäure leicht flüchtig; sie kann daher durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden. Sie löst sich in etwa 500 Th. kaltem, oder in 17 Th. siedendem Wasser, in etwa 2 Th. Alkohol oder in 3 Th. Aether, leicht auch in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in fetten und ätherischen Oelen.

**Eigenschaften der Benzoësäure des Arzneibuchs.** Das Präparat des Arzneibuchs ist nicht reine, sondern eine mit den riechenden Destillationsprodukten des Benzoëharzes durchtränkte Benzoësäure. Wenn man bei ihrer Darstellung eine Temperatur von  $160$ — $180^\circ$  einhält, so entspricht die Benzoësäure durchaus den von dem Arzneibuch gemachten Angaben:

Unmittelbar nach der Sublimation bildet sie weissliche Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, welche allmählich und zwar schneller unter dem Einfluss des Lichtes gelblich bis hellbräunlich werden. Sie sind von kratzend scharfem, mässig saurem Geschmack und besitzen einen angenehmen, an Vanille und Benzoëharz erinnernden Geruch. Die feinen Kryställchen reizen die Schleimhaut der Nase leicht zum Niesen.

Sie löst sich in etwa 370 Th. kaltem Wasser, weil, wie schon bemerkt, die vorhandenen Verunreinigungen die Löslichkeit begünstigen, sehr viel leichter (in etwa 17 Th.) siedendem Wasser, leicht in Alkohol, in Aether oder Chloroform und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Fügt man zu siedendem Wasser mehr Benzoësäure, als sich nach dem angegebenen Lösungsverhältniss lösen kann, also z. B. 0,5—0,6 g Benzoësäure zu 5 ccm Wasser, so schmilzt der un-



gelöst bleibende Theil zu einer gelblichen bis bräunlichen Flüssigkeit, welche sich am Boden des Gefässes ansammelt. (Reine Benzoëssäure schmilzt nicht unter siedendem Wasser.) Während des Erkaltsens erstarrt die wässrige Lösung zu einem Krystallbrei, ebenso erstarrt der ölig abgeschiedene Tropfen zu einem Krystallkuchen.

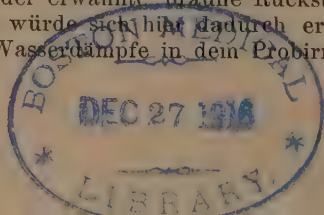
Vergleicht man diese Angaben mit den für reine Benzoëssäure gemachten, so zeigen sich deutlich die Unterschiede, welche zwischen dem reinen und dem Präparate des Arzneibuchs existiren.

**Prüfung.** Durch die von dem Arzneibuch angegebenen Prüfungsvorschriften soll der Beweis erbracht werden, dass die Benzoëssäure erstlich wirklich aus einem guten Benzoëharz her stammt und dass sie zweitens keine unerwünschten Beimengungen und Verunreinigungen enthalte. Es wird daher verlangt:

1) Die Benzoëssäure bilde weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle. Ein solches Präparat wird man erhalten, wenn man sich genau an die gegebene Darstellungsvorschrift hält und die Temperatur von 160—180° innehält, keineswegs aber über 200° hinausgeht. Bei niedriger Temperatur, etwa bei 130—140°, sublimirt eine fast rein weisse Säure, welche allerdings nicht so grosse Mengen jenes flüchtigen Oeles enthält, welchem besonders heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben werden. Wurde dagegen die Sublimation bei zu hoher Temperatur ausgeführt, so resultirt eine stark braun gefärbte Säure, welche allerdings viel Brandöle enthält, aber diese letzteren sind anderer Art und rufen bei manchen Personen unangenehme Nebenwirkungen hervor. Im Anschluss daran wird verlangt, dass die Benzoëssäure einen benzoëartigen und zugleich brenzlichen, jedoch weder ausgesprochen brandigen noch harnartigen Geruch besitzen soll. Damit soll gesagt werden, dass die Benzoëssäure jenen feinen Geruch besitzen solle, wie er der aus Siam-Benzoë dargestellten Säure eigenthümlich ist. Sumatra-Benzoëharz giebt kein so angenehm riechendes Präparat. Ebenso sollen jene Präparate ausgeschlossen sein, welche unangenehm riechen, sei es, dass bei ihrer Darstellung das Benzoëharz zu hoch erhitzt wurde, sei es, dass Holz- und Rindenstückchen aus dem Harze nicht ausgelesen wurden, die dann übelriechende Destillationsprodukte ergaben. Ein harnartiger Geruch würde der Harnbenzoëssäure zukommen.

2) Bringt man in ein Probirrohr 0,5 g Benzoëssäure und 5,0 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen, so geht ein Theil der Säure in Lösung, der ungelöst bleibende Theil schmilzt zu einer gelblichen bis bräunlichen, jedoch nicht tief braunen Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefässes ansammelt. Nach dem Erkalten gesteht die Benzoëssäurelösung zu einem rein weissen Krystallbrei, und die am Boden befindliche, vorher geschmolzene Benzoëssäure ist zu einem braunen Krystallkuchen erstarrt, der sich von der weissen Schicht scharf abhebt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Benzoëssäure des Arzneibuchs von der reinen Benzoëssäure, welche unter siedendem Wasser nicht schmilzt und auch keine gefärbten Antheile enthält.

3) Bringt man in ein trockenes Probirrohr etwa 0,2 g Benzoëssäure und erhitzt diese vorsichtig über einer sehr kleinen Flamme, so schmilzt die Benzoëssäure zunächst zu einer gelblichen bis schwach bräunlichen, klaren Flüssigkeit und sublimirt dann vollständig oder mit Hinterlassung eines nur geringen braunen Rückstandes. Diese Prüfung wird zweckmässig so ausgeführt, dass man das Schmelzen zunächst aus freier Hand ausführt. Um das Sublimiren zu beobachten, spannt man das Probirrohr am besten schräg in ein Stativ ein und setzt unter den Boden des Rohres ein kleines Flämmchen, welches man so einstellt, dass die Benzoëssäure nicht in's Sieden kommt, sondern nur allmählich abdunstet. Unter diesen Umständen wird nach einiger Zeit die Benzoëssäure sublimirt sein und der erwähnte braune Rückstand sich zeigen. Ein auffällig hoher Wassergehalt würde sich nicht dadurch erkennen lassen, dass sich beim Erhitzen zunächst Wasserdämpfe in dem Probirrohr kondensiren. Würde man



das Erhitzen bis zum Siedepunkte der Benzoësäure steigern, so würde man einen sehr viel stärkeren braunen Rückstand erhalten. Auf etwa vorhandene mineralische Zusätze, sowie auf Zucker, die man unter Umständen auch hierbei entdecken könnte, prüft man zweckmässig durch Erhitzen auf dem Platinblech.

4) Man übergiesst in einem Kölbchen 1 g Benzoësäure mit 50 ccm Wasser sowie 1 ccm Normalkalilauge und lässt unter öfterem Umschütteln 15 Minuten lang stehen. Durch das in 1 ccm Normalkalilauge enthaltene Kalihydrat (0,056 g) werden nur etwa 0,122 g Benzoësäure in Lösung gebracht, der Rest bleibt ungelöst. Ausser der Benzoësäure gehen aber noch andere Säuren oder phenolartige Substanzen, welche nur in der aus Harz sublimirten Benzoësäure, nicht in den anderen Sorten vorkommen und rothgefärbte Eisensalze bilden, in Lösung. — Filtrirt man also die wie oben angegeben vorbereitete Flüssigkeit ab, so entsteht im Filtrat auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung ein schmutzigothrer (rosafarbiger) Niederschlag. In der Regel ist auch die über demselben stehende Flüssigkeit roth gefärbt.

Diese Prüfung hat den Zweck, festzustellen, dass ein vorliegendes Präparat in der That durch Sublimation aus Benzoëharz bereitet wurde. Sie ist auch insofern zutreffend, als sie bei richtig bereiteter Säure eintritt; indessen beweist sie andererseits auch nicht die absolute Probehaltigkeit einer Benzoësäure. Denn sie würde auch bei Gemischen von Harzbenzoësäure mit künstlicher Benzoësäure oder Harnbenzoësäure eintreten, wenn letztere Sorten nicht in zu erheblicher Menge zugesetzt wurden oder die zur Mischung benutzte Harzbenzoësäure besonders reich ist an jenen mit Eisenchlorid sich roth färbenden Substanzen. Immerhin ist die Reaktion in Verbindung mit den übrigen geeignet, dem Apotheker ein Urtheil über eine ihm vorliegende Benzoësäure zu bilden.

5) Man bringe 0,25 g Benzoësäure in ein Probirrohr, füge 2,5 ccm Wasser hinzu, schüttele etwas durch, setze nun 0,25 g Kaliumpermanganat in Krystallen hinzu, verschliesse das Probirrohr ganz lose mit einem event. einzukerbenden Stopfen und setze es in ein schwach angeheiztes Wasserbad ein. Es beginnt eine ziemlich energische Reaktion. Nach etwa 10—15 Minuten setzt man das Probirrohr in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Nach völligem Erkalten lüftet man den Stopfen und überzeugt sich, ob ein Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmbar ist. Bittermandelölgeruch würde darauf hinweisen, dass die Benzoësäure Zimmtsäure enthält, dass sie also höchstwahrscheinlich aus Sumatrabenzoëharz dargestellt wurde. Die Prüfung auf den Geruch nach Bittermandelöl ist nach dem Erkalten der Mischung vorzunehmen, weil dann der Benzoëgeruch mehr zurücktritt und der Bittermandelölgeruch besser wahrnehmbar ist. Es lassen sich bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse mit Sicherheit noch 5 Proc. Zimmtsäure nachweisen. In zweifelhaften Fällen macht man einen Gegenversuch unter Zusatz von etwas Bittermandelwasser. Das Auftreten des Bittermandelölgeruches beruht darauf, dass die Zimmtsäure durch das Kaliumpermanganat zunächst zu Benzaldehyd, (weiterhin zu Benzoësäure) oxydirt wird. Der Bittermandelölgeruch rührt von entstandenem Benzaldehyd her.

6) Man löse in einem Probirrohr 0,1 g Benzoësäure in 1 ccm Ammoniakflüssigkeit; die Lösung muss gelblich bis bräunlich und trübe sein, weil die flüchtigen Riechstoffe der Benzoësäure sich zum Theil mit gelblicher Färbung in Alkalien auflösen, zum Theil in letzteren aber auch unlöslich sind. Harnbenzoësäure oder künstliche Benzoësäure lösen sich in Ammoniak ohne Färbung zu einer klaren Flüssigkeit auf. Fügt man zu der oben erwähnten Auflösung der Benzoësäure in Ammoniak 2 ccm verdünnter Schwefelsäure, so wird die Benzoësäure wieder in Krystallen abgeschieden. Versetzt man diese Mischung nunmehr mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung, so muss die Flüssigkeit nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos erscheinen. Durch diese Prüfung wird der Versuch gemacht, die aus Benzoëharz sublimirte Benzoësäure als solche zu charakterisieren. Während nämlich reine Benzoësäure unter den angegebenen

Verhältnissen auf eine Lösung von Kaliumpermanganat nicht reduzierend wirkt, thun dies die flüchtigen Riechstoffe der Benzoëssäure aus Harz. Da die Reaktion in schwefelsaurer Lösung erfolgt, so kommt es nicht zur Ausscheidung von Mangansuperoxyd; das Kaliumpermanganat wird entfärbt und die Flüssigkeit zeigt die den Oxydationsprodukten der Riechstoffe eigene Gelbfärbung. Uebrigens ist die Forderung des Arzneibuches eine sehr mässige. Wirklich aus Harz sublimirte Benzoëssäure reduziert die vorgeschriebenen Mengen Kaliumpermanganat in sehr viel kürzerer Zeit, meist schon in 20—30 Minuten.

7) Man bringe 0,2 g Benzoëssäure und 0,3 g chlorfreies Calciumcarbonat (s. unter **Calcium carbonicum** und unter **Reagentien**) in einen Tiegel aus Porzellan von 2—3 cm Höhe, mische beide Substanzen mit einem Glasstäbchen durcheinander, befeuchte sie mit etwas Wasser und dampfe die Mischung auf dem Wasserbade oder über sehr kleiner Flamme ein. Das trockne Salzgemisch wird alsdann mit freier Flamme bis zur Rothgluth erhitzt. Den halberkalteten Tiegelinhalt befeuchtet man mit einigen Tropfen destillirten Wassers, fügt dann 3—4 ccm Wasser, hierauf Salpetersäure in schwachem Ueberschuss hinzu und filtrirt die Lösung des Rückstandes in ein Probirrohr. Man füllt das Filtrat mit Wasser zu 10 ccm auf und versetzt mit einigen Tropfen Silbernitratlösung: Es darf nur schwach opalisirend getrübt werden. Diese Reaktion soll dazu dienen, Benzoëssäure, welche aus Benzotrichlorid  $C_6H_5CCl_3$  dargestellt wurde, nachzuweisen. Wie schon erwähnt wurde, bilden sich bei der Darstellung der Benzoëssäure nach dieser Methode stets auch im Benzolkern gechlorte Benzoëssäuren, welche durch Krystallisation nicht zu beseitigen sind. Das Chlor ist in diesen Verbindungen nicht ohne Weiteres durch Silbernitrat, wohl aber nach der Zerstörung des Moleküls nachzuweisen. Dies geschieht durch Glühen mit Calciumcarbonat. Der Glührückstand enthält das vorher in der Benzoëssäure enthalten gewesene Chlor als Chlorcalcium. Eine geringe opalisirende Trübung ist zugelassen, um einem etwaigen Chlorgehalt des Calciumcarbonates Rechnung zu tragen und weil man die Erfahrung gemacht hat, dass auch manche Harzbenzoëssäuren unter den nämlichen Bedingungen schwache Opalescenz zeigen, die aber gegenüber der bei Toluol-Benzoëssäuren eintretenden starken Trübung bezw. Fällung nicht in Betracht kommen kann. Selbstverständlich wird man gut thun, sich durch einen blinden Versuch davon zu überzeugen, dass das Calciumcarbonat chlorfrei ist.

Wenn auch die Bestrebungen des Arzneibuches, Prüfungsvorschriften für ein wichtiges Arzneimittel zu schaffen, alle Anerkennung verdienen, so darf nicht verschwiegen werden, dass eine Benzoëssäure, welche allen hier gestellten Ansprüchen vollkommen genügt, noch lange keine Gewähr bietet, wirklich das verlangte Präparat zu sein. Man wird an der Hand der gegebenen Anweisungen allerdings im Stande sein zu charakterisiren, die Benzoëssäure aus Harz durch Geruch und Reduktionsvermögen gegen Kaliumpermanganat, die Benzoëssäure aus Harn durch ihren urinösen Geruch und durch Ammoniakabgabe beim Behandeln mit ätzenden Alkalien, die Toluol-Benzoëssäure durch ihren Chlorgehalt; geschickten Fälschungen gegenüber aber wird die Prüfung stets — machtlos sein.

Die einzige Gewähr bietet unter allen Umständen lediglich die Selbstdarstellung, welche bei einem Präparate, das doch nur in verhältnissmässig kleinen Mengen verbraucht wird, Niemandem schwer fallen kann.

**Aufbewahrung.** Die Benzoëssäure des Arzneibuchs ist wegen ihrer leichten Flüchtigkeit an einem nicht zu warmen Orte (also nicht in den obersten Reihen der Regale) aufzubewahren, damit sie nicht ihre Einheitlichkeit verliert. Da sie ferner unter dem Einflusse des Lichtes und namentlich in einer ammoniakalischen Atmosphäre leicht nachdunkelt, so ist sie in gut verschlossenen Gefässen vor Licht geschützt (am besten in Pulverflaschen von gelbem Glase) aufzubewahren.

**Dispensation.** Die Benzoëssäure wird in der Receptur meist in Pulverform



verordnet und muss alsdann durch Verreiben mit Zucker in möglichst feine Vertheilung gebracht werden. Sollte sie in wässriger Flüssigkeit verschrieben werden, so ist sie, falls es sich um geringere Concentrationen als 1:400 handelt, durch lauwarmes Wasser oder durch Anreiben mit kaltem Wasser in Lösung zu bringen. Die Lösung ist nicht zu filtriren, aber mit dem Vermerk: „Vor dem Gebrauche umzuschütteln“, zu versehen. Ist die Menge der verordneten Benzoëssäure so gross, dass sie in der vorgeschriebenen Menge Wasser nicht gelöst bleiben kann, so ist die Benzoëssäure mit kaltem Wasser fein anzureiben und eine Schüttelmixtur abzugeben. Ein Zusatz von Traganth (1:200) ist sehr nützlich, darf aber ohne Wissen des Arztes nicht gemacht werden. Auflösen in heissem Wasser ist unstatthaft, weil nach dem Erkalten die Säure sich in grossen Krystallen ausscheiden würde. Zusätze von Borax, Weingeist, welche zur Lösung der Benzoëssäure empfohlen werden, unterlasse man, wenn sie nicht vom Arzte verordnet sind.

Dass in allen Fällen, wo „*Acidum benzoicum*“ verordnet ist, nur die Harzbenzoëssäure des Arzneibuchs abzugeben ist, versteht sich eigentlich von selbst; dagegen ist es zulässig, zur Anfertigung von Verbandstoffen, von **Natrium benzoicum**, **Coffeinum natrio-benzoicum** u. a., die nicht officinellen Benzoëssäuresorten zu verwenden. Für solche Zwecke wähle man Toluol-Benzoëssäure.

**Anwendung.** Die reine Benzoëssäure besitzt in hohem Grade fäulnisswidrige Eigenschaften, sie ist für Bakterien ein tödtlich wirkendes Gift und übertrifft in dieser Hinsicht sogar die Karbolsäure und die Salicylsäure. Sie reizt ferner, in freiem Zustande innerlich gegeben, die Schleimhäute des Magens und wirkt gewissermassen wie ein Gewürz. Zu diesen Wirkungen gesellt sich bei der officinellen Benzoëssäure noch die excitirende Wirkung der vorhandenen Riechstoffe.

Man giebt daher die officinelle Benzoëssäure: Innerlich als Expectorans bei fehlendem oder schwachem Fieber, um das Auswerfen angehäufter Schleimmassen zu befördern, bei drohendem Lungenödem in Gaben von 0,1—0,5 g, als Antifermentativum bei abnormen Gährungsvorgängen im Magen, ferner bisweilen als Antipyreticum, in der Form ihres Natriumsalzes namentlich bei Tuberkulose. Grössere Gaben erzeugen leicht Uebelkeit, Erbrechen, Eingenommenheit des Kopfes, Ohrensausen, also ähnliche Nebenwirkungen wie die ihr nahe stehende Salicylsäure. Die Ausscheidung der Benzoëssäure erfolgt zum grössten Theil durch den Harn als Hippursäure d. i. Benzoylglycocoll  $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{CO}_2\text{H}$ .

Aeusserlich dient die Benzoëssäure als Antisepticum in der Wundbehandlung wie Salicylsäure und Karbolsäure. Man verwendet sie in wässrig-spirituöser Lösung, in Salbenform und in Form von Verbandmitteln (Benzoëssäure-Gaze und -Watte von 3,5 bis 10 Proc). Zu dem letzteren Zwecke werden, wie schon bemerkt, die nicht officinellen Sorten benutzt.

In der Technik werden die grössten Mengen von Benzoëssäure zur Darstellung von Anilinblau (durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin und Benzoëssäure) verbraucht, und zwar zieht man hier die Harnbenzoëssäure vor, weil sie keine gechlorten Benzoëssäuren enthält. Ferner dient sie in 5procentiger alkoholischer Lösung zum Konserviren anatomischer Präparate, auch soll sie zu Tabaksaucen und als Mordant (Beize) in der Zeugdruckerei verwendet werden.

Der angeblich in Frankreich geübte Zusatz von Benzoëssäure als Konservierungsmittel zum Bier (Pharm. Ztg. 1889. 429) ist nicht ohne Bedenken.

Aus Benzoëharz sublimirte Benzoëssäure darf als Heilmittel nur in Apotheken feilgehalten oder verkauft werden.

## Acidum boricum.

**Borsäure. Boraxsäure. Acidum boracicum. Acor boracicus. Sal sedativum Hombergii. Sal narcoticum Hombergii. Acide borique. Fleurs de borax. Acide du borax. Boracic acid. Boric acid.**

Farblose, glänzende, schuppenförmige, fettig anzufühlende Krystalle, in 25 Theilen kaltem, in 3 Theilen siedendem Wasser und in 15 Theilen Weingeist, auch in Glycerin löslich, beim Erhitzen schmelzend und eine nach dem Erkalten glasartige Masse hinterlassend.

Die wässrige Lösung (1 = 50), mit Salzsäure versetzt, färbt Kurkumapapier beim Eintrocknen braunroth; die Färbung geht beim Besprengen mit Ammoniakflüssigkeit in Blauschwarz über. Lösungen der Borsäure in Weingeist (1 = 16) oder Glycerin (1 = 40) verbrennen mit grüngesäumter Flamme.

Die wässrige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Silbernitrat-, Ammoniumoxalat- oder, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphatlösung verändert werden. 50 ccm einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1 = 50) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.

**Geschichtliches.** Obgleich Becher schon 1675 die Borsäure dargestellt zu haben scheint, so gilt doch Wilhelm Homberg, Leibarzt des Herzogs von Orleans und Erfinder des Homberg'schen Phosphors, als der Entdecker (1702). Daher hat die Borsäure auch den Namen *Sal sedativum Hombergii* erhalten. Er fand sie, als er Borax und Eisenvitriol destillirte. Der jüngere Geoffroy wies (1732) die Borsäure als einen an Natron gebundenen Bestandtheil im Borax nach und lehrte sie daraus durch Schwefelsäure abscheiden; Bucholz bestimmte 1804 die Menge Schwefelsäure, welche zur Zersetzung des Borax erforderlich ist (1 Th. Schwefelsäure auf 4 Th. Borax).

**Vorkommen in der Natur.** Die Borsäure findet sich fest als Sassolin (in der Nähe von Siena bei Sasso gegraben), in grösserer Menge gelöst in den heißen Quellen und gasförmig dem Erdboden entsteigend in den Fumarolen in den Toscanischen Maremmen, sowie in einigen Distrikten Californiens, ferner als Natriumborat im Borax und Tinkal, an Calcium gebunden im Borocalcit, Datolith, Botriolit, an Magnesium und Magnesiumchlorid gebunden im Boracit und Stassfurtit, ferner als Ascharit  $3\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  an Calcium und Natrium gebunden im Boraxkalk (Boronatocalcit), welcher letzterer sich bei Iquique in Chili, wo auch der Chilisalpeter gegraben wird, in einem grossen Lager findet und von dort nach Europa gebracht und zur Boraxdarstellung verwendet wird. Kleine Mengen von Borsäure finden sich in der Asche vieler Pflanzen, z. B. in der Asche des Weinstockes (s. Pharm. Ztg. 1888. 312).

**Darstellung.** Die Borsäure für therapeutische Zwecke wird aus dem Borax, Natriumborat, abgeschieden und zwar mittelst Salpetersäure, weil bei der Abscheidung durch Schwefelsäure die abgeschiedene Borsäure kleine Mengen dieser Säure zurückhält, welche sich nicht durch Auswaschen mit Wasser, sondern nur durch Erhitzen der Borsäure bis zum Schmelzen entfernen lassen: Man löst 10 Th. Borax in 30 Th. kochendheissem destillirten Wasser, filtrirt heiss und versetzt die heisse Lösung mit 6 Th. einer Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. oder mit  $11\frac{3}{4}$  Th. einer Säure von 1,180 spez. Gew. und stellt einen Tag hindurch an einem kalten Orte bei Seite. Nach dieser Zeit sammelt man den abgeschiedenen Krystallbrei in einem leinenen Kolatorium, presst ihn ab, löst ihn nochmals in 19–20 Th. kochendem destillirten Wasser und stellt ihn zur Krystallisation bei Seite. Der nun gesammelte und abgepresste Krystallbrei wird in sehr gelinder Wärme getrocknet. Zu diesen Operationen ist nur ein eisenfreies, also

destillirtes Wasser und eine eisenfreie Salpetersäure zu verwenden, im anderen Falle erhält man gelbliche, eisenhaltige Krystalle. Bei der Darstellung im grösseren Maassstabe wird an Stelle der Salpetersäure gewöhnlich Salzsäure angewendet und die abgeschiedene Borsäure bis auf 120–130° C. erhitzt, in welcher Temperatur sich die anhaftenden Salzsäure-Reste verflüchtigen. Um anhaftende Schwefelsäure-Reste zu beseitigen, ist Austrocknen der Borsäurekrystalle und Erhitzen bis auf 200° C. erforderlich.

Die Darstellung aus der rohen Borsäure des Handels bietet wenig Vortheile, weil die Verunreinigungen, unter denen Eisenoxyd am schwersten zu beseitigen ist, häufig bis auf 25 Proc. hinaufgehen.

**Chemie.** Die Zusammensetzung der aus wässriger Lösung krystallisirenden

Borsäure ist  $= \text{BO}_3\text{H}_3$ ; ihre Konstitution wird durch die Formel  $\text{B} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  aus-

Borsäure

gedrückt, aus welcher sich ergibt, dass ein dreiwertiges Boratom durch drei OH-Gruppen gesättigt ist. Das Molekulargewicht von  $\text{B(OH)}_3$  ist  $= 62$ . — Wird die krystallisirte oder „Orthoborsäure“ längere Zeit auf 100° erhitzt, so geht sie unter Wasserverlust  $\text{B(OH)}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{BO}_2\text{H}$  in „Metaborsäure  $\text{BO}_2\text{H}$ “ über, welche ein weisses Pulver darstellt, das sich bei der nämlichen Temperatur langsam, aber völlig verflüchtigt. — Werden Orthoborsäure oder Metaborsäure längere Zeit auf 140–150° erhitzt, so gehen sie unter weiterem Wasserverlust  $4\text{B(OH)}_3 = 5\text{H}_2\text{O} + \text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$  in „Pyroborsäure“ oder „Tetraborsäure“  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ , eine spröde glasartige Masse, über. Beim Erhitzen bis zur Glühhitze endlich geben alle bisher genannten Borsäuren sämtliches Wasser ab und gehen in Borsäureanhydrid  $\text{B}_2\text{O}_3$  über. Die Orthoborsäure  $\text{B(OH)}_3$  enthält 56,35 Proc. Borsäureanhydrid  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 43,65 Proc. Wasser  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Orthoborsäure ist unzweifelhaft eine dreibasische Säure; dies ergibt sich u. a. aus der Existenz des Magnesiumborates  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ , ferner aus der Zusammensetzung der Borsäureester, von denen z. B. der Borsäure-Aethylester der Formel  $\text{BO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entspricht. — Die unorganischen Salze der Borsäure, welche generell „Borate“ heissen, leiten sich indessen, mit Ausnahme des angeführten Magnesiumsalzes, nicht von der Orthoborsäure  $\text{B(OH)}_3$ , sondern zum Theil von der Metaborsäure  $\text{BO}_2\text{H}$  und der Pyroborsäure  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ , zum Theil von noch complicirter zusammengesetzten „Polyborsäuren“ z. B.  $\text{B}_5\text{O}_{13}\text{H}_2$  ab, welche jedoch sämtlich durch Wasserabspaltung von der normalen Borsäure sich ableiten lassen.

Von Salzen der „Metaborsäure“ sind z. B. bekannt:

Kaliummetaborat  $\text{KBO}_2$

Baryummetaborat  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$

Natriummetaborat  $\text{NaBO}_2$

Magnesiummetaborat  $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$

Zu den „Pyroboraten“ gehören:

Natriumpyroborat (Borax)  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$

Calciumpyroborat (Borocalcit)  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca}$ .

Die Borate krystallisiren fast sämtlich mit Krystallwasser und sind mit Ausnahme der von den Alkalimetallen sich ableitenden in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Mineralsäuren scheiden aus ihnen sehr leicht wieder freie Borsäure aus.

**Eigenschaften.** Die krystallisirte Borsäure stellt weisse, oder wenig durchsichtige, seidenglänzende, schuppenartige, fettig anzufühlende, sechsseitige trikline Blättchen dar. Sie ist geruchlos, fast geschmacklos oder doch von kaum merklich saurem Geschmack, und löst sich in 25 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, ferner in 15 Th. Weingeist von gewöhnlicher Temperatur oder in 6 Th. siedendem Weingeist von 90°, ferner in 5 Th. Glycerin (Pharm. ital.), 100 Th. Aether und 250 Th. Benzol.

Die wässrige Lösung der Borsäure verwandelt den blauen Lackmusfarbstoff in Weinroth. Besonders bemerkenswerth aber ist das Verhalten der Borsäure gegenüber dem Kurkumafarbstoff: Versetzt man nämlich eine wässrige Borsäurelösung (1 = 50) mit etwas Salzsäure, befeuchtet mit dieser Mischung Kurkumapapier und lässt dieses alsdann trocken werden, so verwandelt sich —



schneller bei künstlicher Erwärmung, langsamer bei freiwilliger Verdunstung — die gelbe Farbe des Kurkumafarbstoffes an den benetzten Stellen in Braunroth. Betupft man die braunrothen Stellen mit etwas Ammoniakflüssigkeit, so geht die Färbung in ein schmutziges Blau (blauschwarz) über. Dieses Verhalten ist für die Borsäure sehr charakteristisch und als Identitätsreaktion anzusehen. Charakteristisch ist ferner das Verhalten der Lösungen von Borsäure in Alkohol und in Glycerin. Beide Lösungen nämlich brennen mit grünesäumter Flamme. Da Alkohol leicht brennbar ist, so genügt es, Borsäure in Alkohol zu lösen und die Lösung — etwa in einem Porzellanschälchen — zu entzünden. In einem dunklen Raume lässt sich alsdann das Auftreten der grüngefärbten Flamme ohne Schwierigkeit beobachten. Um die nämliche Erscheinung bei dem schwerer entzündlichen Glycerin hervorzurufen, muss man die Glycerin-Borsäurelösung in einem Porzellanschälchen erhitzen, bis entzündliche Dämpfe entweichen und die Verbrennung des Glycerins durch fortgesetztes Erhitzen des Schälchens unterstützen. Das Auftreten der grünesäumten Flamme beruht darauf, dass Borsäure mit Alkoholen Borsäure-Aether — also Borsäure-Aethyläther bez. Borsäureglycerinäther — bildet, welche leicht flüchtig sind und mit grünesäumter Flamme verbrennen. Uebrigens ertheilt die freie Borsäure auch der nicht leuchtenden Flamme die nämliche grüne Färbung.

Wichtig ist ferner das Verhalten der Borsäure beim Erhitzen für sich oder in wässriger Lösung. Beim Sieden ihrer wässrigen Lösung entweicht nämlich Borsäure mit den Wasserdämpfen. Borsäure ist also mit Wasserdämpfen flüchtig, woraus sich auch die Anwesenheit von Borsäure in den „Suffionen“ erklärt. Wird Borsäure für sich erhitzt, so geht sie bei 100° zunächst in „Metaborsäure“  $\text{BO}_2\text{H}$  über, welche bei der nämlichen Temperatur sich langsam verflüchtigt. Wird sie aber höher erhitzt, so schmilzt sie zu „Borsäureanhydrid“  $\text{B}_2\text{O}_3$ , welches nach dem Erkalten einen spröden Glasfluss darstellt. Dieses Borsäureanhydrid ist nun nicht mehr leicht flüchtig, es ist im Gegentheil sehr glühbeständig und kann erst in der Hitze des Porzellanofens vollständig verflüchtigt werden. Daraus erklärt sich folgendes interessante Verhalten der Borsäure und des Borsäureanhydrides: während in wässriger Lösung die Borsäure aus ihren Salzen sehr leicht durch alle Mineralsäuren ausgeschieden wird, treibt andererseits das Borsäureanhydrid nahezu alle Mineralsäuren in der Glühhitze aus ihren Salzen aus und zerlegt in dieser Weise Karbonate, Nitrate, Sulfate unter Freimachung der betreffenden Säureanhydride und Bildung von Boraten. Der Glasfluss des Borsäureanhydrides löst übrigens in der Hitze die meisten Metalloxyde auf, häufig mit einer charakteristischen Färbung des Glases, weshalb Borsäure auch in der Löthrohranalyse Verwendung findet. Borsäureanhydrid ist hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Rückbildung von Borsäure  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3$ .

Die Borsäure gelangt in verschiedener Reinheit in den Handel. Die aus Toscana kommende, sogenannte rohe Borsäure enthält immer noch 8—12 Proc. Verunreinigungen, welche durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden können. Diese Waare wird nur in den Boraxraffinerien und zu Glasuren der Fayencegeschirre verwendet. Die geschmolzene Borsäure des Handels ist ziemlich rein und findet bei chemischen und metallurgischen Prozessen Anwendung.

Die officinelle Borsäure ist in der angegebenen Weise aus Borax zu gewinnen und kann aus den chemischen Fabriken in genügender Reinheit bezogen werden.

**Prüfung.** Die Borsäure sei farblos; ihre wässrige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetalle z. B. Kupfer, Blei würden durch Dunkelfärbung angezeigt werden, bei hohem Eisengehalt würde Schwefelabscheidung erfolgen) noch durch Baryumnitrat- (Schwefelsäure) oder Silbernitrat- (Salzsäure oder Chloride  $\text{NaCl}$ ) oder durch Ammoniumoxalat- (Niederschlag = Kalksalze) oder nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung (Niederschlag = Magnesiumsalze) verändert

werden. 50 ccm einer unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure bereiteten Lösung (1 = 50) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. Diese Prüfung richtet sich gegen einen zu hohen Eisengehalt. Eine sehr geringe Verunreinigung durch Eisen, welche durch die nach einiger Zeit auftretende Bläuung sich zeigen würde, ist zugelassen. Der Zusatz von Salzsäure erfolgt angeblich zu dem Zwecke, etwa vorhandenes metallisches Eisen in Lösung zu bringen.

Erscheint es nothwendig, auf Salpetersäure zu prüfen, was durchaus nicht überflüssig ist, so übergiesse man 0,5 g Borsäure und 0,1 g Ferrosulfat mit 2—3 ccm Wasser, schüttele sanft und lasse dann mittels einer Pipette ca. 2 ccm conc. Schwefelsäure auf den Grund des Glases fließen. Es darf keine braune Zone auftreten.

**Aufbewahrung.** In gut geschlossenen Glasgefäßen in der Reihe der nicht starkwirkenden Arzneimittel.

**Anwendung.** Borsäure besitzt stark fäulnißwidrige, antiseptische Eigenschaften, vermag aber die Schimmelbildung nicht zu verhindern. Man benutzt sie in Substanz zu Einblasungen in den Kehlkopf, rein oder mit Amylum vermisch zu Pulververbänden. In wässerigen Lösungen zu Gurgel- und Pinselwässern, Einspritzungen. In der Wundbehandlung werden wässrige Lösungen, auch Salben, und mit Borsäure getränkte Verbandstoffe benutzt. Boroglycerid oder Barff's Preserving Compound ist ein durch Erhitzen von 92 Th. Glycerin mit 62 Th. Borsäure erhaltenes Antisepticum der Formel  $\text{BO}_3 \text{ C}_3 \text{ H}_5$ . Lister's Borsalbe besteht aus: Acid. borici sbt. plv., Cerae albae aa 5,0, Ol. Amygdalar., Paraffini aa 10,0. Innerlich wird Borsäure nur selten und dann bei abnormen Gährungsprozessen im Magen und bei einigen Infektionskrankheiten gegeben. Kleine Dosen werden lange Zeit gut vertragen, erst bei grösseren Dosen treten Störungen ein.

In der Technik benutzt man sie zu Glasuren, Emailleflüssen, künstlichen Edelsteinen, bei Bereitung des Flintglases, beim Eisenguss, zur Färbung des Goldes, zu Erzeugung grüner Weingeistflammen, zum Tränken der Kerzendochte (sie nimmt zu einer Kugel schmelzend die Asche des Doctes auf), zur Darstellung von Manganoborat, welches als Siccativ gebraucht wird etc. Das mit Borsäure getränkte Baumwollen- und Leinengewebe verbrennt nicht mit Flamme.

Als Konservierungsmittel für Nahrungs- und Genussmittel hat die Borsäure in den letzten Jahren ausserordentliche Verbreitung gefunden. Zahlreiche Konserve- und Präservesalze und Konservierungsflüssigkeiten enthalten freie Borsäure oder Borate als wesentlichen Bestandtheil. Ob der dauernde Genuss von Borsäure der Gesundheit förderlich oder schädlich ist, muss zur Zeit als eine noch offene Frage bezeichnet werden (Vergl. Bericht über d. VII. Versamml. der bayerischen Chem. 1889 S. 36—64).

## Acidum camphoricum.

Kamphersäure. Rechts-Kamphersäure. Gewöhnliche Kamphersäure. Kamphylsäure.  
Acide camphorique. Camphoric acid.

Farblose Krystallblättchen oder ein weisses Pulver von säuerlichem und hinterher etwas bitterem Geschmacke, bei  $178^{\circ}$ — $180^{\circ}$  schmelzend, im Probirrohre stärker erhitzt, stechend riechende, dicke, weisse Dämpfe ausgehend und unter Bildung eines weissen Sublimates vollständig sich verflüchtigend. Kamphersäure löst sich in ungefähr 140 Theilen kaltem, in 8 Theilen siedendem Wasser, in 1,3 Theilen Weingeist, in 1,8 Theilen Aether und in etwa 1000 Theilen Chloroform.

Die wässrige Lösung röthet blaues Lackmuspapier. Von Ammoniak-

flüssigkeit, sowie von Natronlauge wird Kamphersäure in reichlicher Menge aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder ausgefällt.

Kamphersäure sei geruchlos. Ihre kalt gesättigte wässrige Lösung darf weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung verändert werden. 2 ccm derselben, mit 2 ccm Schwefelsäure gemischt, sollen beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen.

1 g Kamphersäure soll 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

**Geschichtliches.** Dieses Oxydationsprodukt des Kamphers war schon Lemery 1675 bekannt. Kosegarten (*Dissertatio de camphora et partibus quae eam constituunt* 1785) erhielt bei der Dephlogistisirung des Kamphers mittels Salpetersäure eine der Oxalsäure ähnliche Säure. Dörfurt erklärte diese 1793 für Benzoësäure, was Bouillon-Lagrange 1799 und Bucholz 1809 widerlegten. Ihre Zusammensetzung wurde dann von Malaguti, Liebig und Laurent festgestellt. Kachler und Wreden studirten sie 1870—1872 näher und gaben Darstellungsvorschriften. Chautard zeigte 1863, dass man aus links drehendem Kampher auch links drehende Kamphersäure erhält.

In die Therapie wurde die Kamphersäure 1888 durch Dr. Reichert eingeführt.

**Darstellung.** Die Kamphersäure ist ein Oxydationsprodukt des Kamphers. Letzterer ist also das Ausgangsmaterial zur Bereitung; als Oxydationsmittel benutzt man durchweg Salpetersäure. Am besten arbeitet man nach der von Wreden (Liebig's Annalen 163. 323) gegebenen Vorschrift und zwar wie folgt:

Man stellt zunächst durch Verdünnung von roher Salpetersäure mit Wasser eine Salpetersäure von 1,27 spez. Gewicht her. Da eine solche Säure = 43 Proc.  $\text{HNO}_3$  enthält, so hat man zu ihrer Bereitung 100 Gewichtstheile roher Salpetersäure (von 1,38 bis 1,40 spez. Gewicht) auf 142 bis 145 Gewichtstheile zu verdünnen, d. h. also zu 100 Gewichtstheilen obiger Säure = 42 bis 45 Gewichtstheile Wasser zuzusetzen.

Man wählt nun Stehkolben oder Rundkolben mit engem Hals von etwa 4 Liter Fassungsraum aus und bringt in jeden derselben 150 g Kampher sowie 2 Liter Salpetersäure von 1,27 spez. Gewicht. In den Hals eines jeden Kolbens kittet man mit Hilfe von Gips bei C ein Glasrohr ein von 1,6 bis 2 m Länge und etwa 0,75 bis 1 cm lichter Weite<sup>1)</sup>. Das obere Ende des Rohres wird rechtwinklig umgebogen, um es bei D direkt in einen Abzug bez. ins Freie einmünden zu lassen.

Den so vorbereiteten Kolben B bringt man auf ein Wasserbad A und erhält dieses in lebhaftem Sieden. Die Einwirkung der Salpetersäure auf den geschmolzenen Kampher zeigt sich in reichlicher Entwicklung von braunen Dämpfen (Untersalpetersäure, Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$ ), welche durch den Rauchfang bez. ins Freie entweichen, während die gleichzeitig verdampfende Salpetersäure in dem als Luftkühler bez.

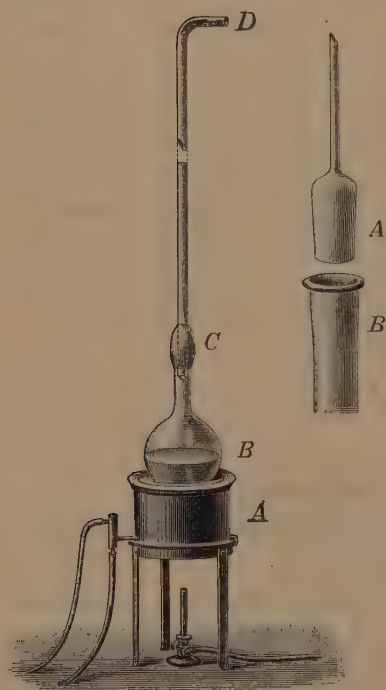


Fig. 15.

rend die gleichzeitig verdampfende Salpetersäure in dem als Luftkühler bez.

<sup>1)</sup> Noch zweckmässiger ist es, entsprechende Kühlröhren an Kolben anschleifen zu lassen. (S. Fig. 15.)

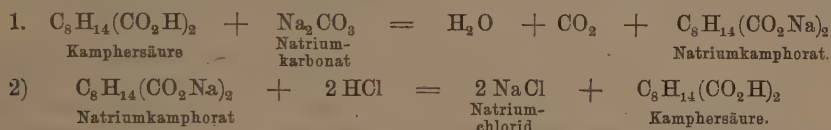


Rückflusskühler wirkenden Glasrohr verdichtet wird und wieder in den Kolben zurückfliesst.

Sobald die Dämpfe in dem Kühlrohr nur noch wenig gefärbt sind, kann man die Oxydation als beendet ansehen und das Erhitzen einstellen. Für die oben angegebenen Gewichtsmengen ist etwa 50stündiges Erhitzen erforderlich.

Nach völligem Erkalten sammelt man die in der Salpetersäure ausgeschiedenen Krystalle von Kamphersäure, indem man die Flüssigkeit durch einen Trichter giesst, in dessen Grund ein Bäschchen Asbest oder Glaswolle gedrückt ist. [Das Filtrat destillirt man bis auf etwa  $\frac{1}{5}$  ab. Scheiden sich aus demselben nach dem Erkalten noch Krystalle ab, so vereinigt man diese mit der ersten Ausscheidung. Die überdestillirte Salpetersäure kann zu technischen Zwecken verwendet werden.]

Die so gewonnenen Krystalle sind rohe Kamphersäure, welche namentlich noch mit Kampher verunreinigt ist. Um sie zu reinigen, übergiesst man sie in einer Porcellanschale mit der 5fachen Menge Wasser und setzt unter Umrühren so lange Natriumkarbonatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit bleibend deutlich alkalisch reagirt. (Man beachte, dass die Kamphersäure nur langsam sich mit dem Natriumkarbonat verbindet.) Man lässt nun die Lösung einige Tage zur Klärung — am besten an einem kühlen Orte — stehen und filtrirt durch ein genässtes Filter ab. Auf dem Filter hinterbleiben unveränderter Kampher und kleine Mengen Kamphersäure, während die Lösung kamphersaures Natrium und kamphoronsaures<sup>1)</sup> Natrium enthält.



Zur Abscheidung der Kamphersäure versetzt man die Lösung mit einem Ueberschuss von reiner Salzsäure, setzt das Gemisch zum Abkühlen 24 Stunden an einen kühlen Ort, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit kaltem Wasser nach, bis das Waschwasser durch Silbernitrat nur noch schwach getrübt wird. — Sind die Krystalle rein weiss, so löst man sie direkt, sind sie etwa gefärbt, unter Zusatz von etwas frisch geglühter Thierkohle, in der 10fachen Menge siedenden Wassers auf, lässt unter Umrühren krystallisiren, sammelt nach völligem Erkalten die Krystalle, wäscht sie mit Wasser nach und lässt sie schliesslich in dünner Schicht auf einer Unterlage von Filtrirpapier an der Luft trocknen.

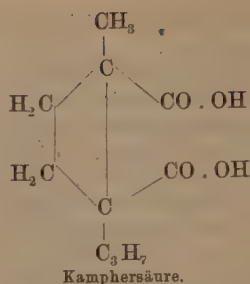
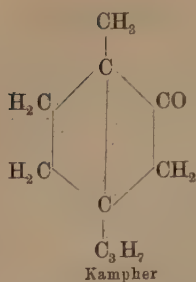
Die Mutterlaugen macht man wieder mit Natriumkarbonat alkalisch, concentrirt sie durch Abdampfen und kann alsdann aus ihnen durch Ansäuern mit Salzsäure nochmals Krystalle von Kamphersäure gewinnen. Die Ausbeute an Kamphersäure beträgt etwa 50 Proc. von dem in Arbeit genommenen Kampher.

**Chemie.** Die Kamphersäure ist ein Oxydationsprodukt des Kamphers und hat die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (Mol.-Gewicht = 200). Da sie eine zweibasische Säure ist, so kann ihre nähere Zusammensetzung durch die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  ausgedrückt werden. Die Zusammensetzung des Restes  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = steht in engster Beziehung zur Konstitution des Kamphers.

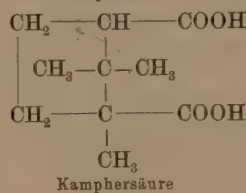
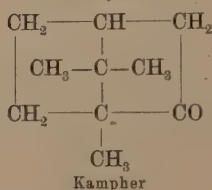
Neben der älteren Konstitutionsformel von Kekulé und Bredt stehen gegenwärtig zwei neue Formeln zur Diskussion: die neue Bredt'sche und die von Tiemann aufgestellte.

<sup>1)</sup> Kamphoronsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$  entsteht durch weitere Oxydation der Kamphersäure mittelst Salpetersäure. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Säure  $110^\circ$ , der wasserfreien  $115^\circ$ .

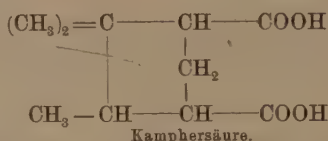
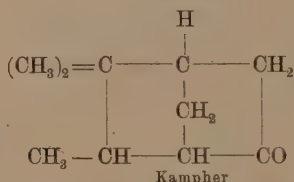
1) Nach Kekulé-Bredt.



2) Neue Formel von Bredt.



3) Nach Tiemann.



Interessant ist es nun, dass die Kampfersäure — ähnlich wie die Weinsäure, mit welcher sie überhaupt manche Analogieen zeigt — in mehreren optischen Isomeren vorkommt:

Rechts-Kampfersäure oder gewöhnliche Kampfersäure, entsteht durch Oxydation des gewöhnlichen, rechtsdrehenden Kamphers.  $R^0$ .

Links-Kampfersäure entsteht durch Oxydation des aus dem ätherischen Oel von *Matricaria Parthenium* gewonnenen linksdrehenden Kamphers.  $L^0$ .

Para-Kampfersäure (inaktive Kampfersäure) entsteht durch Oxydation des aus dem Lavendelöl abgeschiedenen inaktiven Kamphers, auch durch Vereinigung gleicher Theile Rechts- und Links-Kampfersäure. Optisch inaktiv.

Meso-Kampfersäure. Entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure auf Rechts-Kampfersäure, auch durch Erhitzen der letzteren mit Wasser auf  $180^\circ$ . Ist eine Verbindung von Rechts-Kampfersäure mit Links-Iso-Kampfersäure. Optisch inaktiv.

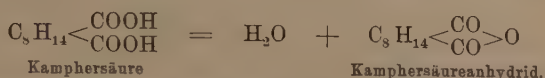
Iso-Kampfersäure lässt sich durch Zerlegen der Meso-Kampfersäure gewinnen. Siehe vorher.

Die Kampfersäure des Arzneibuches ist die hier zuerst aufgeführte Rechts-Kampfersäure, welche durch Oxydation des gewöhnlichen (Japan-) Kamphers entsteht. Sie ist, da sie zwei Carboxylgruppen enthält, eine zweibasische Säure. Als solche bildet sie sowohl saure als auch neutrale, „Kamphorate“ genannte Salze, ferner Ester. Die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden krystallisiren und sind in Wasser leicht löslich, diejenigen der Schwermetalle sind zum Theil schwer löslich.

**Eigenschaften.** Kampfersäure bildet in reinem Zustande farblose, geruchlose Krystallblättchen oder ein krystallinisches Pulver. Die Krystalle stellen monokline Blättchen oder Prismen (Säulen) dar. Beim Kauen knirscht sie wegen ihrer Härte und Schwerlöslichkeit zwischen den Zähnen, zugleich bringt sie einen säuerlichen, hinterher etwas bitteren Geschmack hervor. — In völlig reinem Zustande schmilzt sie bei  $186$  bis  $187^\circ$  (W. Kinzel, Riban). Die bisher im Handel befindlichen Sorten schmolzen wesentlich niedriger; diese Erniedrigung des Schmelzpunkts rührt wahrscheinlich her von einem geringen Gehalte

an Kamphoronsäure. Das Arzneibuch verlangt, dass die Kamphersäure bei 178 bis 180° schmelzen solle und hat damit ausgedrückt, dass es eine geringe Verunreinigung (durch Kamphoronsäure) zulässt.

Erhitzt man die Kamphersäure über ihren Schmelzpunkt hinaus, so verflüchtigt sie sich vollständig unter Spaltung in Wasser und Kamphersäureanhydrid.



Das Kamphersäureanhydrid bildet zunächst dicke, weisse, stechend riechende Dämpfe, welche sich zu einem Sublimat von farblosen Krystallnadeln verdichten. Es schmilzt bei 216 bis 217°, siedet oberhalb 270° und wird von siedendem Wasser langsam wieder in Kamphersäure verwandelt.

Kamphersäure löst sich in etwa 140 Theilen Wasser von 15° oder in 8 Theilen siedendem Wasser, ferner in 1,3 Theilen Weingeist, auch in 1,8 Theilen Aether oder in 1000 Theilen Chloroform.

Ammoniumkamphorat  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ , leicht löslich.

Natriumkamphorat  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Na}_2$ , sehr leicht löslich.

Kaliumkamphorat  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{K}_2$ , sehr leicht löslich.

Baryumkamphorat  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , weisse Nadeln, leicht löslich.

Calciumkamphorat  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , etwas schwerer löslich.

Die wässrige Lösung röthet blaues Lackmuspapier, da Kamphersäure eben eine in Wasser lösliche Säure ist. Von Ammoniakflüssigkeit, Natronlauge, Kalilauge, Kalkhydrat, Barythydrat wird Kamphersäure reichlich aufgenommen unter Bildung der oben angeführten Salze (Kamphorate). Aus diesen Lösungen wird, wenn sie hinreichend concentrirt sind, die Kamphersäure auf Zusatz von Salzsäure (oder anderen Mineralsäuren, auch Essigsäure) wieder als Krystallpulver ausgefällt.

Erhitzt man Kamphersäure mit rauchender Salzsäure, so geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure bez. Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser in Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  über.

Die Lösungen der gewöhnlichen Kamphersäure sind rechtsdrehend. Die Drehung ist je nach dem gewählten Lösungsmittel verschieden stark.

Charakteristische Reaktionen für Kamphersäure fehlen vollständig. Bereitet man durch Einwirkung von Natriumkarbonat auf Kamphersäure im Ueberschuss eine schwachsaure Lösung von Natriumkamphorat, so zeigt diese gegen Reagentien folgendes Verhalten:

Baryumchlorid, Calciumchlorid und Quecksilberchlorid erzeugen keine Fällung.

Silbernitrat giebt mit hinreichend concentrirten Lösungen einen weissen, körnigen Niederschlag, welcher in viel Wasser, auch in Ammoniak löslich ist.

Eisenchlorid giebt lehmfarbigen Niederschlag.

Kupfersulfat giebt noch in starker Verdünnung einen gallertartigen, hellblauen Niederschlag.

**Prüfung.** 1) Kamphersäure sei geruchlos; von riechenden Verunreinigungen kommt besonders Kampher in Betracht. Ein Geruch nach Kampher zeigt an, dass das Präparat mangelhaft gereinigt wurde. — 2) Sie schmelze bei 178 bis 180°; die Schmelzpunktsbestimmung ist mit dem vorher bei 100° getrockneten Präparat im Kapillarrohr unter Benutzung von Schwefelsäure oder Paraffin als wärmeleitendes Medium auszuführen. Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt Verunreinigung, wahrscheinlich durch Kamphoronsäure, an. Selbstverständlich steht der Verwendung bis 187° schmelzender Kamphersäure nichts im Wege — 3) Die kaltgesättigte Lösung darf weder durch Baryumnitrat- noch durch Silbernitratlösung verändert werden; eine Trübung zeigt im ersteren Falle Schwefelsäure, im letzteren Salzsäure an, welche beiden Säuren zur Ab-



scheidung der Kamphersäure aus dem kamphersauren Alkali benutzt werden. — 4) 2 ccm der kaltgesättigten Lösung, mit 2 ccm Schwefelsäure gemischt, sollen beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen. Auftreten einer braunen Zwischenzone würde Salpetersäure anzeigen, deren Anwesenheit aus der Darstellungsvorschrift ohne Weiteres erklärlich ist. — 5) 1 g Kamphersäure soll 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man löse 1 g Kamphersäure in 5 ccm Weingeist, füge Wasser und Phenolphthaleinlösung hinzu und titriere mit Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Röthung. — Diese Prüfungsvorschrift ist zugleich eine Vorschrift zur Feststellung der Identität und Reinheit, da sie die Kamphersäure u. a. von der ihr ähnlichen Bernsteinsäure<sup>1)</sup> unterscheidet, auf welche — mit Ausnahme der maassanalytischen Bestimmung — die vorstehende Beschreibung völlig stimmen würde.

Die Umsetzung zwischen Kamphersäure und Kalihydrat geht nach folgender Gleichung vor sich:



Hieraus ergibt sich, dass 2 g Kamphersäure = 1,12 g Kalihydrat sättigen. 1 g Kamphersäure sättigt 0,56 g Kalihydrat. Diese Menge aber ist in 10 ccm Normal-Kalilauge enthalten. Da das Arzneibuch bei dieser Prüfung die theoretisch überhaupt mögliche Menge Kalihydrat zur Sättigung fordert, so ist nur die bei 100° völlig ausgetrocknete Säure zu dieser Prüfung heranzuziehen.

**Aufbewahrung.** Da Kamphersäure weder hygroskopisch noch leicht flüchtig, lichtempfindlich oder starkwirkend ist, so erübrigen sich besondere Vorschriften über ihre Aufbewahrung. Kamphersäure, welche nach Kampher riecht, kann man von diesem Geruche befreien durch Ausbreiten in dünner Schicht an einem warmen Orte.

**Anwendung.** Aeusserlich wirkt Kamphersäure als mildes, aber nachhaltiges, leicht excitirendes und desinficirendes Adstringens bei verschiedenen akuten und chronischen Entzündungen des Pharynx, Larynx und der Nase, ferner bei Geschwüren, Pusteln und chronischer Urethritis. Fürbringer empfiehlt sie bei chronischer Cystitis (Ausspritzungen der Blase, indem man 10 ccm einer 20 procentigen alkoholischen Lösung mit 400 ccm Wasser mischt), Leu zu Waschungen gegen pathologische Schweisse. Man benutzt bei akuten Affektionen Lösungen von 0,5–2 Proc., bei chronischen Affektionen Lösungen von 3–6 Proc. Die Lösungen sind unter Zusatz von Alkohol zu bereiten; für je 1 Proc. Kamphersäure lässt man 11 Proc. Alkohol zusetzen. Innerlich giebt man Kamphersäure gegen die nächtlichen Schweisse der Phthisiker, und zwar 1–3–5 g Abends etwa zwei Stunden, bevor der Schweiss gewöhnlich zum Ausbruch kommt, meist in Oblatenpulvern.

**Kalium camphoricum**, kamphersaures Kalium,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{K}_2$ , bildet völlig trocken eine krystallinische Masse, in der Regel in Folge Wasseranziehung einen dicken Sirup. Es ist in Wasser leicht löslich und wird deshalb bisweilen an Stelle der Kamphersäure angewendet.

**Anillinum camphoricum**, kamphersaures Anilin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2$ . Zur Darstellung trägt man in 46,5 Th. frisch destillirtes Anilin, welche im Wasserbade erhitzt sind, 50 Th. Kamphersäure ein. Sobald Auflösung der letzteren erfolgt ist, giesst man die Mischung in flache Gefässe und setzt sie in dünner Schicht niedriger Temperatur aus, worauf Krystallisation erfolgt. (Vulpinus.)

Krystallinische Massen, welche sich in 30 Th. Wasser auflösen. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen nur das Anilin und hinterlassen reine Kamphersäure. 1 Th. des Präparates löst

<sup>1)</sup> Bernsteinsäure: Schmelzpunkt 180°, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser u. s. w.

sich auch in 10 Th. Glycerin; diese Lösung kann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden.

Das kamphersaure Anilin ist von Tomaselli als Antispasmodicum empfohlen worden.

## Acidum carbolicum.

**Karbolsäure. Phenylsäure. Phenylalkohol. Phenol. Monoxybenzol. Acidum phenicum. Acidum carbolicum crystallisatum. Acidum phenylicum. Acide phénique. Acide phéneux. Acide carbolique. Hydrate de phényle. Alcool phénique. Alcool phénylique. Phénol. Carbolic acid.**

Farblose, eigenthümlich, nicht unangenehm riechende, im Wasserbade ohne Rückstand flüchtige, dünne, lange, zugespitzte Krystalle oder eine weisse, krystallinische Masse. Karbolsäure schmilzt bei 40—42° zu einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit, siedet bei etwa 178—182°, verbrennt mit weisser Flamme und löst sich in 15 Theilen Wasser zu einer klaren, neutralen Flüssigkeit auf; sie löst sich reichlich in Weingeist, Aether, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff und auch Natronlauge auf. 20 Theile Karbolsäure, in 10 Theilen Weingeist gelöst, geben mit 1 Theile Eisenchloridlösung eine schmutziggrüne Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser, bis zu 1000 Theilen, noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt. Bromwasser erzeugt noch in einer Lösung von 1 Theil Karbolsäure in 50 000 Theilen Wasser einen weissen, flockigen Niederschlag.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,1 g. Grösste Tagesgabe 0,5 g.

**Geschichtliches.** Im Jahre 1832 hatte Reichenbach aus Buchenholztheer das Kreosot dargestellt, welches sich schnell in den Arzneischatz einführte; 1834 schied Runge die ähnliche Karbolsäure aus Steinkohlentheer ab. Die Reindarstellung dieses Körpers gelang erst im Jahre 1840 dem französischen Chemiker Laurent, welcher ihn mit dem Namen Phenyl oxydhydrat belegte. Runge nannte ihn Karbolsäure, weil er ein Destillat aus Kohle (*carbo*) war. Der Name Phenol wurde von Gerhardt eingeführt. Lange Zeit hielt man Reichenbach's Kreosot und die Karbolsäure für identisch, und nannte die letztere zum Unterschiede von dem ersteren Steinkohlen-Kreosot. Erst viel später ermittelte man Reaktionen, durch welche Kreosot und Karbolsäure unterschieden werden können, und Prof. Husemann in Göttingen hat das Verdienst, die Giftigkeit der Karbolsäure nachgewiesen und auch ein Gegenmittel des Giftes aufgefunden zu haben. Der Name Phenyl (Leuchtstoff) oder Phenol (Leuchtöl) ist dem griechischen *φαῖνο, φαίνειν* (phäno oder phaino, phainein), leuchten, an's Licht bringen, und *ἔλν* (hylä), Stoff, Masse, — ol ist dem lateinischen *oleum* entnommen.

**Vorkommen.** Wöhler wies die Karbolsäure im Castoreum, Städler im Harne der Menschen, Pferde und Rinder, Reichenbach im stinkenden Tieröle nach. Sie entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohlen (nach Laurent), der Knochen, des Holzes, der Benzoë, wie E. Kopp fand, des Botanybayharzes (Harzes von *Xanthorrhoea hastilis*), der Verbindungen der Salicylgruppe, der Chinasäure (nach Wöhler).

Karbolsäure entsteht bei vielen chemischen Processen, z. B. beim Hindurchleiten von Weingeistdampf oder Essigsäuredampf durch ein glühendes Rohr, bei der Destillation der Salicylsäure über Aetzkalk, beim Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit einem Ueberschuss von Aetzkali, bei der trocknen Destillation zahlreicher organischer Substanzen, z. B. der Brennstoffe etc. Die Darstellung geschieht im Grossen aus dem

schweren Theeröl, welches in seiner Hauptmasse aus Karbolsäure besteht. Man vergleiche auch unter *Acetum pyrolignosum* S. 20.

**Darstellung.** Wie unter *Acetum pyrolignosum* S. 21 angegeben, werden die Destillationsprodukte des Steinkohlentheers und der ihm nahestehenden Substanzen z. B. der Braunkohle etc. in Leichtöl, Schweröl und Grünöl geschieden. Die Karbolsäure ist nun sowohl im Leichtöl wie im Schweröl in erheblichen Mengen enthalten. Bei der Destillation des Leichtöls enthält der sog. Nachlauf die Hauptmenge der Karbolsäure, bei der Destillation des Schweröls geht die Karbolsäure in den Vorlauf über. In den Theerdestillationen, welche Karbolsäure darstellen, wird ein Destillat, welches zwischen dem leichten und dem schweren Steinkohlentheeröl bei einer Temperatur zwischen 180 und 210° übergeht, das sogenannte Mittelöl oder Kreosotöl, gesammelt. Es enthält gewöhnlich 30–40 Proc. Phenole (Kreosotöl). Die Flüssigkeiten, welche bei 140–180° und von 210–220° übergehen und circa 10–25 Proc. Phenole enthalten, kommen gewöhnlich, so wie sie sind, als rohe Karbolsäure in den Handel. Dieses Kreosotöl dient zur Verarbeitung auf Karbolsäure. Ausser Karbolsäure enthält das Kreosotöl auch Kresole, Xylenole, Naphthalin, basische Substanzen (wie Anilin und dessen Homologe), endlich färbende bez. theerartige Substanzen (die sog. Brandharze).

Die Reinigung stützt sich zunächst auf die Eigenschaft des Phenols, mit starken Basen salzähnliche lösliche Verbindungen „Phenolate“ einzugehen. Das rektifizierte Kreosotöl wird in grossen Behältern mit Aetznatronlauge von nicht zu hoher Konzentration durch eine Rührvorrichtung gemischt und dabei durch Wasserdampf, welcher durch ein geschlossenes spiralförmiges Rohr durch den Boden des Behälters geleitet wird, erwärmt. Durch diese 1–2 Stunden dauernde Digestion wird die Bildung von Natriumkarbolat  $C_6H_5ONa$  oder Natriumphenolat befördert. Wesentlich ist es dabei, Natronlauge in genügender Menge und von solcher Verdünnung zuzusetzen, dass die Lösung des Natriumkarbolats klar und nicht milchig ausfällt. Eine zu konzentrierte Lauge würde auch Naphthalin und andere neutrale Substanzen auflösen.

Nach einiger Zeit der Ruhe zieht man die Natriumkarbolatlösung, welche die untere Flüssigkeitsschicht bildet, in Bottiche ab, welche durch Einstromen von Wasserdampf heizbar sind. Hier giebt man nun zu der bis auf circa 90° warm erhaltenen Flüssigkeit unter Umrühren so viel frische dicke Kalkmilch hinzu, bis die Mischung weisslich und undurchsichtig zu werden anfängt. Dann erwärmt man über 12 Stunden weiter, während welcher Zeit sich an der Oberfläche der Kreosotlauge eine dicke rothe, mehr oder weniger schaumige Decke bildet, hauptsächlich aus Ausscheidungen von Kalk, Naphthalin, harzartigen Substanzen, Brandharzen bestehend. Nach dem völligen Erkalten wird diese Decke sorgfältig abgenommen. Durch den einströmenden Wasserdampf findet zwar eine Verdünnung der Kreosotlauge statt, es wird aber dadurch die Abscheidung des Naphthalins befördert.

Aus diesen Gefässen wird nun die Kreosotlauge in hölzerne, hohe Fässer gegeben und in diesen mit einer nur geringen Menge Schwefelsäure von 1,5 spez. Gewicht oder auch mit Salzsäure versetzt, wodurch Naphthalin, Brandharze und Kresol zunächst abgeschieden werden, welche sich in einer Schicht absondern und nach längerer Ruhe entfernen lassen. Von hier wird die Kreosotlauge möglichst klar in Bottiche abgezogen, um sie in denselben durch eine Schwefelsäure von 1,5–1,6 spez. Gewicht soweit zu zersetzen, dass neutrales Natriumsulfat entsteht. In der Ruhe bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere ölige aus unreiner Karbolsäure, die untere aus einer konzentrierten Natriumsulfatlösung besteht. Letztere wird, ehe sie erkaltet und krystallisirt, abgelassen und die erstere einige Male mit geringen Mengen kaltem Wasser durchrührt und gewaschen, dann aber aus einer schmiedeeisernen Blase rektifizirt und die bei 180–200° übergehende Flüssigkeit besonders gesammelt. Was vor 180° destillirt, ist Wasser, welches nur kleine Mengen Karbolsäure enthält.

Hat das Kreosotöl oder Karbolöl nach dieser Behandlung noch den unangenehmen Geruch nach gewissen organischen Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelphenyl), so ist eine Behandlung mit Bleioxyd nothwendig. Man erhitzt das Karbolöl in einer Destillirblase oder einem anderen passenden Gefässe bis auf circa 100° und setzt allmählich unter Umrühren eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatronlauge hinzu, bis jener widrige Geruch verschwunden ist oder vielmehr, bis eine herausgenommene Probe des Karbolöls mit Weingeist verdünnt und mit Bleioxydäetznatronlösung versetzt und aufgekocht, aufhört, einen dunkelbraunen Bodensatz von Schwefelblei  $PbS$  abzuscheiden. Nach dieser Operation wird das in ein Dekanthirgefäss gebrachte und erkaltete Karbolöl mit soviel nur schwach verdünnter Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Natrons und zur Fällung gelösten Bleioxyds erforderlich ist. Ein sehr geringer Säureüberschuss ist ohne Nachtheil. Nach mehrtägigem Absetzenlassen wird das Karbolöl klar abgezogen.



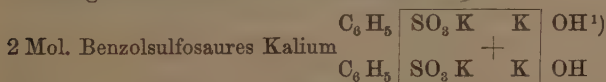
Die nun vom grössten Theile Wasser und auch von Schwefelverbindungen befreite Karbolsäure wird in eine kupferne Destillirblase gegeben und darin mit soviel fein zerriebenem Kaliumdichromat und einer zur Zersetzung des letzteren erforderlichen Menge Schwefelsäure versetzt, als nöthig ist, um die noch anhängenden färbenden und theerartigen Substanzen zu oxydiren und zu zerstören. 300—400 Th. der rohen Karbolsäure erfordern circa 1 Th. Kaliumdichromat. Das Destillat wird fraktionirt. Es muss farblos sein, im andern Falle wird es zurückgegeben und der Schwefelsäure- und Kaliumdichromatzusatz gesteigert. Man lässt nun das Karbolsäuredestillat einige Wochen stehen, während welcher Zeit es sich nicht, oder mehr oder weniger färbt. Im letzteren Falle wird die Karbolsäure nochmals an Natron gebunden, durch Schwefelsäure abgeschieden, gewaschen, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, aber nur mit geringen Mengen dieser Substanzen, behandelt, destillirt, endlich aus Glasretorten rektificirt, in Gefässe gefüllt, darin in Räumen von 10—5° Wärme langsam erstarren gelassen, und der flüssige Theil sorgfältig von der Krystallmasse abgegossen. Auch durch Krystallisation bei + 1 bis 8° C. lässt sich die Karbolsäure reinigen und concentriren.

Laurent gebührt das Verdienst, ein praktisches Verfahren zur Darstellung reiner Karbolsäure aufgefunden zu haben. Müller, Church u. A. haben dasselbe verbessert. Müller lässt z. B. durch Einwirkung der atmosphärischen Luft die Löslichkeit der Brandöle einschränken. Church löst die unreine krystallisirte Karbolsäure in 20 Th. Wasser. Was sich darin nicht löst, z. B. Kresol, Phlorol, Naphthalin etc., wird beseitigt, und die wässrige Lösung mit Kochsalz gesättigt (ausgesalzen). Da Karbolsäure in Natriumchloridlösung nicht löslich ist, so scheidet sie sich aus und kann dann abgesondert der Rektifikation unterworfen werden.

Seit 1889 wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik Karbolsäure künstlich dargestellt und unter dem Namen synthetische Karbolsäure in den Handel gebracht. Sie wird aus Benzol gewonnen. Zunächst stellt man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzol unter schwachem Erwärmen Benzolsulfosäure  $C_6H_5 \cdot SO_3H$  dar.

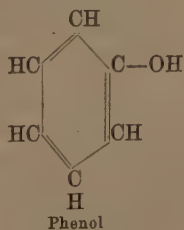
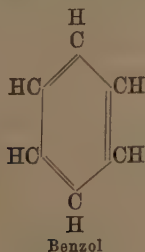


Die Benzolsulfosäure wird alsdann in ihr Kaliumsalz verwandelt und dieses mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von Kalihydrat verschmolzen. Es bilden sich nun schwefligsaures Kalium und Phenolkalium



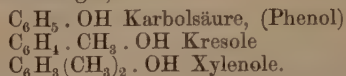
Aus der Lösung des Phenolkaliums wird durch Salzsäure das Phenol in freiem Zustande abgeschieden  $C_6H_5OK + HCl = KCl + C_6H_5 \cdot OH$  und dieses dann durch Destillation gereinigt. Dieses Verfahren bietet die Gewähr, ein von den Homologen des Phenols (Kresolen, Xylenolen etc.) freies Präparat zu erlangen, da Benzol vermöge seiner Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist und auch die Benzolsulfosäure durch Ueberführen in ihr Baryum- oder Kalksalz gut gereinigt werden kann.

**Chemie.** Die Karbolsäure oder das Phenol ist der Typus einer besonderen Klasse von organischen Verbindungen. Unter „Phenolen“ nämlich verstehen wir diejenigen Derivate des Benzols (und der ihm nahestehenden Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe), bei denen Hydroxylgruppen direkt am Benzolkern stehen. Die einfachste dieser Verbindungen ist nun die Karbolsäure  $C_6H_5 \cdot OH$ , das Phenol *καρ' έξοχην*, dessen Ableitung von Benzol sich aus nachstehendem Formelbild ergibt.

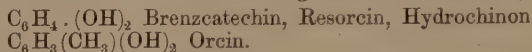


<sup>1)</sup> Der Einfachheit halber sind hier nur 2 Mol. KOH in die Gleichung eingesetzt.  
Kommentar. 2. Aufl. I.

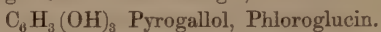
Ist nur eine Hydroxylgruppe in den Benzolkern eingetreten, so ist das Phenol ein einatomiges oder einwerthiges, z. B.



Sind jedoch mit dem Benzolkern zwei Hydroxylgruppen direkt verbunden, so sind die so entstandenen Phenole zweiwerthige oder zweiatomige, z. B.



Stehen drei Hydroxylgruppen in direkter Bindung mit dem Benzolkern, so sind die Phenole dreiwerthige oder dreiatomige, z. B.



Das Vorhandensein der Hydroxylgruppen haben die Phenole mit den Alkoholen gemeinsam, sie stehen tatsächlich auch den Alkoholen und zwar den tertiären Alkoholen theoretisch nahe. Sie unterscheiden sich jedoch von den Alkoholen dadurch, dass sie einen stärker sauren Charakter besitzen als diese, und das zeigt besonders ihre Neigung, sich mit Basen zu verbinden.

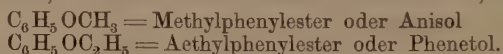
Die Phenole vereinigen sich nämlich mit starken Basen, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat zu salzartigen Verbindungen, welche „Phenolate“ genannt werden.

So verbindet sich die Karbolsäure mit Natronhydrat zu Phenolnatrium oder Natriumphenolat:

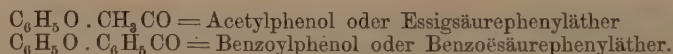


Diese Phenolate sind zwar ziemlich leicht zersetzlich; sie werden durch sehr schwache Säuren, schon durch die Kohlensäure der Luft, unter Abspaltung der freien Phenole zerlegt, aber sie liefern durch Umsetzung mit anderen Metallsalzen Phenolate, in denen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe auch durch Schwermetalle ersetzt ist. So entsteht aus Quecksilberchlorid und Phenolnatrium das Quecksilberphenolat  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$ . Und diese Phenolate der Schwermetalle sind meist viel weniger zersetzlich, wenigstens der Kohlensäure gegenüber, als die Phenolate der Alkalien.

Das Wasserstoffatom in den Hydroxylgruppen der Phenole kann auch durch Alkyl-Radikale ersetzt werden; es entstehen dann Ester der Phenole, z. B.



Ebenso können Säurereste an Stelle der Wasserstoffatome in die Hydroxylgruppen eintreten, z. B.



Endlich aber können auch die H-Atome in dem Benzolkern durch andere Gruppen ersetzt werden. So entstehen z. B. nach Ersetzung der H-Atome durch Halogene gechlorte, gebromte oder jodirte Phenole, z. B. Tribromphenol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3 \cdot \text{OH}$ , durch Eintritt von Nitrogruppen die Nitrophenole, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$  = Pikrinsäure; durch Ersetzung der H-Atome durch Sulfogruppen  $\text{SO}_3\text{H}$  entstehen Phenolsulfosäuren (Phenolsulfonsäuren) z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{OH}$  = Phenolsulfosäure; durch Eintritt von Amidogruppen werden Amidophenole gebildet, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{OH}$  = Amidophenole.

Dabei ist folgende Regel gültig: Sind die in den Benzolkern eines Phenols eintretenden Gruppen negativer (saurer) Natur, so wird der saure Charakter des betreffenden Phenols gesteigert. Daher sind z. B. Tribromphenol und Trinitrophenol viel stärker saure Verbindungen als das Phenol selbst; Pikrinsäure z. B. zerlegt mit Leichtigkeit kohlen saure Salze, was das Phenol nicht thut. Dagegen werden die sauren Eigenschaften des Phenols durch Eintritt positiver (basischer, z. B.  $\text{NH}_2$ ) Gruppen abgeschwächt.

Von charakteristischen Reaktionen des Phenols sind folgende zu merken:

1. Die wässrige Lösung der Karbolsäure giebt, mit wenig Eisenchlorid versetzt, eine blauviolette Färbung, welche einige Zeit haltbar ist. Bei Zusatz von zuviel Eisenchlorid tritt eine Missfärbung ein; durch Zusatz von Salzsäure wird die Blaufärbung aufgehoben, bez. geht sie in Gelblich über.

2. Die ammoniakalische Lösung der Karbolsäure nimmt an der Luft allmählich blauschwarze Färbung (von Hager's Olfactorien her bekannt) an; lässt man zu der farblosen ammoniakalischen Lösung unter Umschütteln Bromdämpfe (nicht Tropfen

von freiem Brom oder Bromwasser) zutreten; so entsteht eine schöne lasurblaue Färbung (Liebermann's Reaction).

3. Die wässrige Lösung der Karbolsäure nimmt auf Zusatz von Millon's Reagens<sup>1)</sup> schön kirschrothe Färbung an. In verdünnten Lösungen entsteht die Färbung besonders beim schwachen Erwärmen.

4. Endlich verursacht Bromwasser in wässrigen Lösungen von Karbolsäure einen weissen, aus Tribromphenol bestehenden Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskope als aus spissigen Krystallen bestehend erweist.

Im Uebrigen sind für die Erkennung der Karbolsäure der Geruch und ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften von Wichtigkeit, da die oben beschriebenen Reactionen in grösserer oder geringerer Uebereinstimmung auch mit anderen Phenolen erhalten werden.

**Eigenschaften.** Die Karbolsäure bildet farblose, bis mehrere Centimeter lange, zugespitzte Krystalle, welche nach den Forderungen des Arzneibuches zwischen 40 und 42° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmelzen, die bei 178—182° sieden soll. Entzündet verbrennt sie mit weisser Flamme. Hierzu ist zu bemerken, dass Karbolsäure nicht gerade leicht entzündlich ist. Man hüte sich jedoch, gelegentlich einmal die Karbolsäure im Standgefäss über direkter Flamme schmelzen zu wollen. Die Dämpfe der Karbolsäure nämlich sind ziemlich leicht entzündlich, und wenn das Standgefäss berstet, so entzündet sich die Karbolsäure fast regelmässig und brennt dann sehr energisch weiter. Da hierbei sehr reichliche Mengen Karbolsäure auch unverbrannt sich verflüchtigen, so ist ein solches Vorkommniss auch in gesundheitlicher Hinsicht unangenehm. Die geschmolzene Säure erstarrt bei etwa 39,5° C. wieder zu langen, farblosen Krystallen. Werden jedoch der geschmolzenen Karbolsäure etwa 8—10 Proc. Wasser zugefügt, so bleibt sie bei mittlerer Temperatur noch flüssig, wahrscheinlich, indem sich ein Karbolsäurehydrat  $C_6H_5 \cdot OH + \frac{1}{2}H_2O$  bildet. Ein Zusatz von 10 Proc. Alkohol zu der geschmolzenen Karbolsäure hat zur Folge, dass sie selbst bei —10° C. noch flüssig bleibt. Der Geruch der Karbolsäure ist ein eigenthümlicher, nicht gerade unangenehmer. Derselbe lässt sich bei den festen Präparaten weniger gut feststellen, am besten geschieht dies mit der verdünnten wässrigen (2 Proc.) Lösung. Der Geschmack einer verdünnten wässrigen Lösung (1 Proc.) ist rauchartig, brennend, wobei die Zunge vorübergehend anästhetisch wird. Koncentrirte Karbolsäure, auf die Haut oder auf Schleimhäute gebracht, erzeugt Aetzungen, die Haut wird an den betreffenden Stellen weiss und nach einigen Tagen abgestossen.

Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Weingeist, Eisessig, Glycerin, ätherischen und fetten Oelen ist sie in jeder Menge klar mischbar, nicht mischbar dagegen mit Petroläther und Petrolbenzin. Ein Gehalt von 2 Proc. Wasser macht, dass die Mischung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff trübe ist und in der Ruhe Wassertropfen absondert. Die reine Karbolsäure ist bei 15° C in 15 Th. Wasser klar löslich, andererseits bildet 1 Th. Wasser mit 5 Th. Karbolsäure eine klare Flüssigkeit oder 5 Th. Karbolsäure lösen 1 Th. Wasser. Sie ist ferner in Aetznatronlauge löslich, bildet überhaupt mit den Aetzkalkalien alkalisch reagirende, sehr ätzende, krystallisirbare, in Wasser, Weingeist, theils auch in Aether lösliche Verbindungen, welche jedoch schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt und durch den Luftsauerstoff unter Dunkelfärbung verändert werden. Aehnliche Verbindungen geht sie auch mit Calciumoxyd bez. mit Calciumhydroxyd ein, auch bildet sie durch Umsetzung dieser Phenolate Verbindungen mit schweren Metallen. Dagegen zersetzt sie die Karbonate der Alkalien und der alkalischen Erden nicht. Sie koagulirt ferner Eiweiss und bildet mit Leim eine klebrige, in Wasser unlösliche Verbindung. Mit concentrirter Schwefelsäure lässt sie sich ohne Färbung mischen; dabei bildet sich in der Kälte Ortho-

<sup>1)</sup> Zur Darstellung von Millon's Reagens löst man metallisches Quecksilber in gleichen Gewichtstheilen rauchender Salpetersäure auf und mischt diese Lösung mit einem gleichen Volumen destillirten Wassers.



phenolsulfosäure  $C_6H_4(OH)SO_3H$  (1:2), in der Hitze dagegen Paraphenolsulfosäure  $C_6H_4(OH)SO_3H$  (1:4).

Durch noch nicht genügend aufgeklärte Ursachen nimmt ursprünglich rein weisse Karbolsäure während der Aufbewahrung bisweilen eine mehr oder weniger röthliche Färbung an. Nach Fabini wird die Rothfärbung durch gleichzeitige Einwirkung von Metallen (Cu, Fe) und Metalloxyden, sowie Ammoniak und Luft bewirkt. Der von Hager „Phenerythen“ genannte rothfärbende Körper hat nach Fabini die Zusammensetzung  $C_{30}H_{30}NO$  und ist als Chinonimidderivat anzusprechen.

**Handelssorten.** Die krystallisirte Karbolsäure wird gegenwärtig meist unter Angabe des Schmelzpunktes gehandelt. Die Preislisten führen auf:

*Acidum carbolicum crystall.* 35—37° Ph. G. II; *Acidum carbolicum crystall.* 39—40° (= Phenol absolut.) und zwar diese Sorte entweder in geschmolzenem Zustande oder in Form loser Krystalle. Endlich *Acidum carbolicum syntheticum* 40—42°. Nach den klaren Forderungen des Arzneibuches ist zum medicinischen Gebrauche jede farblose, krystallisirte Karbolsäure zugelassen, welche bei 40—42° schmilzt und sich in 15 Th. Wasser von 15° löst. Ob dieses Präparat direkt aus Steinkohlentheer oder aus Benzolsulfosäure dargestellt wurde, bleibt sich völlig gleich. Bis auf weiteres jedoch dürfte den Anforderungen des Arzneibuchs die synthetische Karbolsäure und neben dieses das Phenol absolut. in losen Krystallen entsprechen.

Die synthetische Karbolsäure besitzt nach Ohlmüller (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundh. Amt Bd. VI. 89) etwa den nämlichen Desinfektionswerth wie die Präparate aus Kohlentheer; auch soll die synthetische Karbolsäure bisweilen Rothfärbung während der Aufbewahrung erleiden. (Gehe's Bericht 1889.)

**Prüfung.** Die gegenwärtig an die Karbolsäure gestellten Anforderungen sind im Verhältniss zu denjenigen der Ph. G. II wesentlich erhöht. Die Ph. G. II schrieb eine farblose oder kaum röthliche, bei 35—44° schmelzende und in 18 Th. Wasser lösliche Karbolsäure vor und liess damit ein Präparat zu, welches geringe Mengen von Wasser, höheren Homologen des Phenols (Kresole) und färbende Verunreinigungen enthielt. Durch die Anwesenheit der Kresole wird der Schmelzpunkt der Karbolsäure herabgedrückt und die Löslichkeit in Wasser vermindert. Durch die Forderungen des Arzneibuchs: Farblosigkeit, Löslichkeit im Wasser 1:15 und Schmelzpunkt 40—42° ist das Verlangen gestellt, dass nur chemisch reine Sorten von Karbolsäure zur Verwendung gelangen dürfen, wie sie entweder durch synthetische Darstellung aus Benzolsulfosäure oder aus der Steinkohlentheer-Karbolsäure nur durch sehr sorgfältige Reinigung zu erzielen sind. Die von dem Arzneibuch gestellten Anforderungen sind:

1) Die Karbolsäure bilde farblose, eigenthümlich, aber nicht unangenehm riechende, im Wasserbade ohne Rückstand flüchtige Krystalle oder Krystallmassen. Damit ist gesagt, dass eine „röthliche“ Karbolsäure zu beanstanden ist. Es muss nun abgewartet werden, ob es der Technik gelingen wird, eine unbedingt weiss bleibende Karbolsäure zu liefern. Bisher haben die Fabrikanten die Gewährleistung für Weissbleiben einfach ausdrücklich abgelehnt. Eine weitere Frage ist die, was zu machen ist, wenn die Karbolsäure einmal röthliche Färbung angenommen haben sollte. Bei grösseren Mengen wird es das Zweckmässigste sein, sie gegen eine kleine Entschädigung bei der in Frage kommenden Fabrik oder Handlung umzutauschen. Für kleinere Mengen ist empfohlen worden, der geschmolzenen Karbolsäure 8—10 Proc. Wasser zuzusetzen, die so erhaltene verdünnte Säure durch Abkühlen erstarren zu lassen und die röthliche Mutterlauge von den Krystallen abzugliessen. Dieses Verfahren kann ausnahmsweise einmal von Erfolg sein, für alle Fälle ist es jedoch nicht zu empfehlen, schon deshalb nicht, weil man dann gezwungen wäre, die Krystalle über Schwefelsäure zu trocknen. Ferner ist Auswaschen mit Petroläther empfohlen worden.

Weit empfehlenswerther ist es, die Reinigung durch Destillation vorzunehmen, wie sie auch in chemischen Fabriken im gegebenen Falle durchgeführt wird. Zu diesem Zwecke benutzt man den unter *Acetanilidum* angegebenen einfachen Apparat Fig. 2. Freilich wird eine solche Arbeit nur derjenige vornehmen können, der einiges Geschick und einige Erfahrung besitzt.

2) Sie schmelze bei  $40-42^{\circ}\text{C}$ . zu einer (farblosen) stark lichtbrechenden Flüssigkeit und siede bei  $178-182^{\circ}\text{C}$ . Die Bestimmung des Schmelzpunktes kann entweder in der Weise erfolgen, dass man ein Thermometer in die im Schmelzen begriffene Karbolsäure, die noch erhebliche Mengen von Krystallen enthält, hineinsenkt, oder indem man aus einem Probirrohr nicht zu enge Schmelzröhrchen auszieht, die Karbolsäure hineinbringt, in der üblichen Weise das Röhrchen an einem Thermometer befestigt und das Schmelzen in einem erwärmten Medium beobachtet. Um Anziehen von Wasser während der Beobachtung zu vermeiden, kann man die Schmelzröhrchen nach dem Füllen nochmals capillar ausziehen. Uebrigens ist es erforderlich, die Karbolsäure vor der Schmelzpunktsbestimmung im Exsiccator zu trocknen, da schon ein geringer Wassergehalt den Schmelzpunkt der Karbolsäure um  $1-2$  Grade, z. B. von  $40^{\circ}$  auf  $38^{\circ}$  herabdrücken kann. Wird der Schmelzpunkt einer im Exsiccator getrockneten Karbolsäure unter  $40^{\circ}$  gefunden, so ist das ein Beweis, dass diese Karbolsäure Verunreinigungen, wahrscheinlich Kresole, enthält. In diesem Falle wird sie sich auch nicht in 15 Th. Wasser klar lösen. 3) Sie löse sich in 15 Th. Wasser zu einer klaren, neutralen Flüssigkeit auf. Man wird zweckmässig 1 g Karbolsäure mit 15 g Wasser übergießen; unter sanftem Agitiren muss nach einiger Zeit klare Auflösung erfolgen. Tröpfchen, welche sich auch auf Zusatz von mehr Wasser nicht auflösen würden, könnten aus beigemengten Kohlenwasserstoffen bestehen, doch ist eine solche Verunreinigung bei einer den richtigen Schmelzpunkt zeigenden Karbolsäure höchst unwahrscheinlich. Präparate, welche mehr als 15 Th. Wasser zur Lösung erfordern, sind höchst wahrscheinlich durch Kresole verunreinigt. Die ganze Prüfung ist bei  $15^{\circ}\text{C}$ . auszuführen. Die Forderung, dass die Lösung neutral reagiren solle, wird in den meisten Fällen kaum zu erfüllen sein. Sogar ausgekochtes destillirtes Wasser reagirt gegen empfindliches Lackmuspapier schwach sauer, und die Lösungen auch von reiner (synthetischer) Karbolsäure reagiren gewöhnlich deutlich sauer. Also hätte man diese Forderung überhaupt nicht stellen sollen. Sie ist unerfüllbar. 4) 20 Th. Karbolsäure in 10 Th. Weingeist gelöst, geben mit 1 Th. Eisenchloridlösung eine schmutzig-grüne Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser bis zu 1000 Th. noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt. Um diese Erscheinung, welche als Identitätsreaktion die Karbolsäure von ähnlichen Phenolen z. B. Kreosot unterscheidet, zu beobachten, wird man sich an die vorgeschriebenen Verhältnisse halten und zwar 2 g Karbolsäure in 1 g Weingeist lösen, 2 Tropfen Eisenchloridlösung zufügen und nun auf 100 cem verdünnen. Je reiner die Karbolsäure ist, desto schöner blau fällt der Farbenton aus. Durch Zusatz von Salzsäure geht die violette Färbung übrigens in Gelb über. Kreosot, unter denselben Bedingungen behandelt, giebt eine schmutzig bräunliche, trübe Flüssigkeit. 5) Bromwasser erzeugt noch in einer Lösung von 1 Th. Karbolsäure in 50 000 Th. Wasser einen weissen, flockigen Niederschlag. Diese Reaktion ist gleichfalls eine Identitätsreaktion. Von dem vorgeschriebenen Bromwasser ist so viel zuzusetzen, dass die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt wird. Uebrigens erfolgt die Bildung des Niederschlags in so starker Verdünnung erst nach einiger Zeit, weshalb man diese Reaktion zweckmässig in einer concentrirteren (1:1000) Lösung vornehmen sollte. Der sich abscheidende Niederschlag besteht aus Tribromphenol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\cdot\text{OH}$  und sieht makroskopisch allerdings flockig aus; unter dem Mikroskop jedoch lassen sich schon bei schwacher Vergrösserung schöne spiessige Krystalle erkennen.

**Aufbewahrung und Dispensation.** Die Karbolsäure soll vorsichtig, d. h.

gesondert von den nicht stark wirkenden Arzneistoffen aufbewahrt werden. Eine vor Licht geschützte Aufbewahrung ist von dem Arzneibuch nicht vorgeschrieben, für grössere Vorräthe aber zu empfehlen, da die Lichtempfindlichkeit der Karbolsäure doch wohl nicht wegzuleugnen ist. Weshalb würden sonst die chemischen Fabriken blaue oder gelbe Gläser zum Abfüllen der Säure wählen?

In der Rezeptur wird die Karbolsäure in Form von wässerigen oder öligen Lösungen benutzt. Für die ersteren verwendet man meist entsprechende Mengen ( $\frac{11}{10}$ ) der verflüssigten Karbolsäure, für die letzteren hält man zweckmässig ein Gemisch von gleichen Theilen Karbolsäure und Oel vorrätig. Man vergewissere sich stets, ob die Karbollösungen noch ungelöste Karbolsäure enthalten, welche unter Umständen heftig reizend wirken könnte. Sollte Karbolsäure in Substanz verschrieben werden, so ist das Glas mit einem Totenkopf oder der Signatur Vorsicht! zu versehen und der Abholende auf die ätzenden und giftigen Eigenschaften des Präparates aufmerksam zu machen.

Pillen aus Karbolsäure werden am besten unter Zuhülfenahme von etwas Ungt. cereum mit indifferenten Pflanzenpulvern angestossen.

**Wirkung und Anwendung.** Karbolsäure hat stark fäulniswidrige und gährungshemmende Eigenschaften, für niedere Organismen ist sie ein heftiges Gift. In reinem Zustande oder in concentrirter Lösung wirkt sie, wie schon bemerkt, ätzend auf die Haut und auf Schleimhäute. In stark verdünnter Lösung wirkt sie entzündungswidrig. Man benutzt daher äusserlich die Karbolsäure in den mannigfachsten Formen in der Wundbehandlung, namentlich nach dem früheren Verfahren von Lister; als Mund- und Gurgelwasser, zu Inhalationen, Waschungen, Ausspülungen der verschiedensten Körperhöhlen, zur Desinfektion der Hände, Instrumente und des Verband- und Nähmaterials. Bei Anwendung gegen Hautkrankheiten, Krätze, Flechten, auf Wunden, gegen Schlangenbiss, Insektenstiche, Ungeziefer etc. verwendet man eine Verdünnung von 1—3 Th. Karbolsäure auf 100 Th. Wasser, in Mundwässern, Gurgelwässern 1 : 200—250, zu Einspritzungen in die Harnröhre, zu Klystieren 1 zu 500—1000. Besteht das Vehikel aus Fett, so kann die Karbolsäuremenge vermehrt werden, z. B. in Salben gegen Flechten und andere Hautkrankheiten, 1 auf 20—30. Als Aetzmittel auf kleine Flächen wird sie mit der gleichen bis 5fachen Menge Glycerin gemischt. Unter Karbolwasser, *Aqua carbolisata*, wird eine 3procentige wässrige Phenollösung dispensirt und auch im Handverkauf abgegeben. Wenn die Karbolsäure auch in der Wundbehandlung gegenwärtig zum Theil durch das Sublimat ersetzt ist, so ist sie doch dermalen noch das populärste aller Antiseptica geblieben. Ueber Resorption nach äusserer Anwendung s. weiter unten. Innerlich giebt man Karbolsäure bei abnormen Gährungserscheinungen im Magen und im Darm, bei Infektionskrankheiten und bei gewissen Formen von Diabetes. Die grösste Einzelgabe ist = 0,1 g, die grösste Tagesgabe = 0,5 g.

Arzneien, welche Karbolsäure zum innerlichen Gebrauch enthalten, dürfen ohne besondere ärztliche Anweisung nur dann repetirt werden, wenn die Gesamtmenge der verordneten Karbolsäure nicht mehr als 0,1 g, oder die Einzelgabe nicht mehr als 0,05 g beträgt.

Die Karbolsäure ist ein sehr viel heftigeres Gift, als man wohl vielfach selbst in pharmaceutischen Kreisen annimmt. Sie wirkt, innerlich in grösseren Gaben gebraucht, auf das Centralnervensystem und führt schliesslich den Tod durch Respirationslähmung oder durch Herzlähmung herbei. Intoxikationen erfolgen jedoch nicht nur nach innerer, sondern auch nach äusserer Anwendung, und zwar erfolgt die Resorption der Karbolsäure nicht bloss von den Schleimhäuten und Wundflächen aus, sondern auch durch die Haut. Die ersten Anzeichen für die stattgehabte Resorption der Karbolsäure bez. für eine Intoxikation sind: Schwindel, Kopfschmerz, Schwäche, Frost; der Urin nimmt tintenartige Färbung an, die von den ausgeschiedenen Oxydationsprodukten der Karbolsäure herrührt. Als Gegenmittel reicht man, so lange die Karbolsäure noch im Magen vermuthet wird, Zuckerkalk (Husemann), falls sie schon in den Darm übergegangen ist, schwefelsaure Alkalien (Natr. sulfuric.), um die Bildung der nicht giftigen Phenylschwefelsäure  $C_6H_5 \cdot SO_4H$  im Darne zu befördern.

Die Ausscheidung des Phenols aus dem Organismus erfolgt zum Theil in der Form der schon erwähnten gefärbten Oxydationsprodukte; die Hauptmenge des Phenols wird, wenn genügend Sulfate im Darm vorhanden sind, als Phenylschwefelsäure  $C_6H_5 \cdot SO_4H$  (nicht zu verwechseln mit den Phenolschwefelsäuren  $C_6H_4(OH)SO_3H$  ausgeschieden, worauf die Anwendung der Sulfate als Antidot gegründet ist.



Phenol findet ausser zu Desinfektionszwecken auch eine vielfache technische und chemische Verwendung, z. B. bei der Darmsaitenfabrikation, Leimfabrikation, zur Darstellung der Salicylsäure, vieler Farbstoffe z. B. Phenylbraun, Phenylblau, Corallin, Aurin etc.

Ganz enorme Mengen werden zur Fabrikation von Pikrinsäure [Trinitrophenol  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ ] verbraucht, welche ihrerseits zur Darstellung moderner Explosivstoffe dient.

**Karbolsäurelösung.** Unter diesem Namen ist unter den Reagentien eine wässrige Auflösung 1 + 19 aufgeführt.

**Acidum carbolicum crudum.** Vergleiche hierüber unter *Cresolum crudum*.

---

## Acidum Carbolicum liquefactum.

**Verflüssigte Karbolsäure.** Phenolum liquefactum s. liquidum. Flüssiggemachte Karbolsäure. Flüssiges Phenol. Verflüssigte Phenylsäure.

100 Theile Karbolsäure werden bei gelinder Wärme geschmolzen, und 10 Theile Wasser hinzugefügt. Klare, farblose, nach Karbolsäure riechende Flüssigkeit von 1,068—1,069 spez. Gewicht. — 10 ccm dürfen, nach Zusatz von 2,3 ccm Wasser, nicht bleibend getrübt werden, sollen aber, nach weiterem Zusatz von 8—10 Tropfen Wasser, eine trübe Mischung geben, welche mit nicht weniger als 135 ccm und mit nicht mehr als 140 ccm Wasser eine klare Flüssigkeit geben muss.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Das bis vor 7 Jahren in den Handel kommende Phenol war stets etwas wasserhaltig und bildete nach kurzer Zeit der Lagerung eine etwas schmierige krystallinische Masse, deren Abwägung immer, wenn auch nur geringe, Schwierigkeiten machte. Aus diesem Grunde wurde in voriger Ph. das Vorräthighalten eines flüssigen Phenols vorgeschrieben. Inzwischen hat sich diese Mischung in der Praxis derartig bewährt, dass sie von dem Arzneibuche als selbstständiges Präparat beibehalten wurde.

**Darstellung.** Dieselbe geschieht einfach in der Weise, dass man eine bestimmte Menge Karbolsäure, z. B. 1 Kilo, durch Erwärmen auf 50—60° zum Schmelzen<sup>1)</sup> bringt, die geschmolzene Karbolsäure in einen tarirten Kolben giesst und nun den  $\frac{1}{10}$  Theil ihres Gewichtes an Wasser zusetzt. Um alle Ursachen, welche Färbung des Präparates bedingen könnten, auszuschliessen, setzt man ausgekochtes destillirtes Wasser hinzu und vermeidet während des Versuches das Hineinfallen von Staub. Das Schmelzen der meist in Originalflaschen vorhandenen Karbolsäure geschieht zweckmässig in der Weise, dass man nach dem Lüften des Stöpsels die mit einem Tuche umwickelte Flasche in ein Gefäss mit Wasser von 50—65° einsetzt und dieses auf dieser Temperatur erhält. Bei grösseren Flaschen von 2,5 und mehr Kilo Inhalt setzt man ausserdem in das Wassergefäss einen Strohkranz ein, auf welchen das betreffende Gefäss gestellt wird. Ist das Glasgefäss mit dem meist metallenen Boden des benutzten Wasserbades in direkter Berührung, so kann leicht Bersten der Flasche erfolgen.

---

<sup>1)</sup> Es ist zweckmässig, die Karbolsäure rasch zum Schmelzen zu bringen. Erwärmt man das Gefäss langsam, so dehnt sich die Karbolsäure — ohne zu schmelzen — zunächst aus und kann das Glasgefäss zertrümmern.

Die Gewinnung einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibenden Karbolsäure durch einen bemessenen Wasserzusatz beruht darauf, dass die Karbolsäure mit Wasser wahrscheinlich mehrere Hydrate bildet, welche eben bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind. Das eine, der Formel  $C_6H_5.OH + \frac{1}{2}H_2O$  entsprechende, würde sich aus 94 Th. Phenol mit 9 Th. Wasser, oder auf 100 Th. berechnet, aus 100 Th. Phenol mit 9,575 Th. Wasser bilden. Wie man leicht sieht, ist dies in abgerundeten Zahlen die Vorschrift des Arzneibuches.

Mit der Bildung des Hydrates  $C_6H_5.OH + 2H_2O$ , welches auf 94 Th. Phenol = 36 Th. Wasser, oder auf 100 Th. Phenol = 38,2 Th. Wasser erfordert, scheint die Fähigkeit des Phenols, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur chemisch zu binden, erschöpft zu sein. S. w. unten.

**Eigenschaften.** Die verflüssigte Karbolsäure bildet eine farblose oder auch schwach gefärbte Flüssigkeit, vom Geruch und brennenden Geschmack des reinen Phenols und von 1,068—1,069 spez. Gewicht. Sie giebt mit einem gleichen Vol. Glycerin eine klare Mischung, mit einem doppelten Vol. Aether eine gleiche farblose, klare Mischung. Die Farben-Reaktionen mit Ferrichlorid in wässriger (violett) und in weingeistiger Lösung (schmutzig grünlich) stimmen mit denen des reinen Phenols überein, ebenso erzeugt Bromwasser in der verdünnten wässerigen Lösung einen weissen Niederschlag. Bei Temperaturen unter  $+8^\circ C$  erstarrt das verflüssigte Phenol krystallinisch.

Bisweilen allerdings kann die verflüssigte Karbolsäure auch noch bei etwas niedrigerer Temperatur flüssig bleiben, alsdann genügt aber in der Regel die geringste Erschütterung, um sie augenblicklich zum Krystallisiren zu bringen.

Mit der atmosphärischen Luft längere Zeit in Berührung, nimmt die anfangs farblose Flüssigkeit trotz aller Vorsicht bisweilen eine rothbräunliche Farbe an. Ob das flüssige Phenol dann noch dispensirt oder zu pharmaceutischen Arbeiten Verwendung finden darf, ist genau genommen zu verneinen, doch wäre es zu farbigen Mischungen noch verwendbar, weil eine mässige röthliche oder rothbräunliche Färbung auf die Wirkung des Phenols ohne jeden Einfluss ist.

Lässt man übrigens eine mit röthlich gewordenem Phenol dargestellte, wässrige Auflösung (*Aqua carbolisata*) der Karbolsäure einige Zeit stehen, so scheidet sich der Farbstoff zum grössten Theile ab, und man erhält durch Filtration eine annähernd farblose Lösung.

**Prüfung.** Das Arzneibuch verlangt, 1) dass die verflüssigte Karbolsäure klar und farblos sei, und das spez. Gewicht 1,068 bis 1,069 besitze. Letztere Feststellung erfolgt, um den richtigen Karbolsäuregehalt zu gewährleisten.

2) Die weiteren Feststellungen haben den Zweck, den richtigen Gehalt des Präparates an Karbolsäure zu kontrolliren und zu ermitteln, ob zur Herstellung auch die reine Karbolsäure des Arzneibuches (Schm. P. 40—42°) verwendet wurde.

Der entsprechende Absatz des Arzneibuches hatte ursprünglich folgende Fassung: „10 ccm dürfen nach Zusatz von 2,3 ccm Wasser bei  $15^\circ$  nicht bleibend getrübt werden.“

Nun hat Loof (Apoth. Ztg. 1890. 263) darauf hingewiesen, dass Mischungen von Karbolsäure mit Glycerin und Alkohol so hergestellt werden können, dass sie den Anforderungen des Arzneibuches an die verflüssigte Karbolsäure entsprechen. Ferner hat Salzer (Pharm. Ztg. 1891. 153) darauf aufmerksam gemacht, dass eine Verfälschung der verflüssigten Karbolsäure mit farblosem Kresol möglich sei. Salzer gab zugleich eine Prüfungsmethode an, welche unverändert in den Nachtrag aufgenommen worden ist.

Der innere Mechanismus der Prüfung ist folgender: Die Fähigkeit der Karbolsäure, bei gewöhnlicher Temperatur Wasser aufzunehmen, scheint mit der Bildung des Hydrates  $C_6H_5.OH + 2H_2O$  erschöpft zu sein. Dieses Hydrat entsteht durch Mischen von 100 Th. Karbolsäure mit 38,2 Th. Wasser. In 10 g (10 ccm) verflüssigter Karbolsäure sind rund 9,1 g Phenol und 0,9 g Wasser

enthalten. 9,1 g. Phenol nehmen also  $0,9 + 2,3 \text{ g} = 3,2 \text{ g}$  Wasser auf. Auf 100 Theile berechnet würde dies sein: 100 Th. Phenol nehmen 35,2 Th. Wasser auf. Die Lösung ist nun klar und kann noch etwa 3 Th. Wasser aufnehmen, bevor das Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$  völlig gebildet ist. Wird mehr als diese 3 Th. Wasser zugesetzt, so klärt sich die Flüssigkeit nicht mehr.

Lassen sich also der verflüssigten Karbolsäure unter Zugrundelegung der vorgeschriebenen Verhältnisse nicht 2,3 ccm Wasser ohne Trübung zusetzen, so ist dies ein Zeichen dafür, dass das Präparat schon mehr Wasser enthält, als es enthalten soll. Tritt auf weiteren Zusatz von 8–10 Tropfen Wasser keine Trübung ein, so muss man Verdacht schöpfen, dass möglicherweise ein Kunstgemisch, wie es Loof beschrieben, vorliegt. Für die Untersuchung eines solchen kann das Arzneibuch natürlich keine detaillirte Anweisung geben.

Zu der erhaltenen Mischung fügt man nun 120 ccm Wasser und schüttelt um. Die Flüssigkeit muss trübe bleiben. Man setzt nunmehr noch 10 ccm Wasser zu und schüttelt wieder um. Die Flüssigkeit muss noch etwas trübe sein. Man setzt nun noch 5 ccm Wasser zu. Ist die Flüssigkeit jetzt klar, so ist die Prüfung beendet. Ist sie aber noch trübe, so fügt man nochmals 5 ccm Wasser hinzu. Jetzt muss man eine klare Lösung erhalten.

Lösen sich die angewendeten 10 ccm verflüssigte Karbolsäure in weniger als  $2,3 + 0,5 + 135 \text{ g}$  Wasser, so enthält das Präparat zu wenig Karbolsäure. Geben sie dagegen mit  $2,3 + 0,5 + 140 \text{ g}$  Wasser keine klare Lösung, so enthält die verflüssigte Karbolsäure wahrscheinlich Kresole, welche an sich in Wasser sehr viel schwerer löslich sind als Karbolsäure, ausserdem aber noch Kohlenwasserstoffe gelöst enthalten, die beim Verdünnen mit Wasser sich unlöslich abscheiden und Trübung verursachen (s. Cresolum crudum).

Man beachte, dass das zu dieser Prüfung benutzte Wasser die Temperatur von  $15^\circ$  haben muss.

**Aufbewahrung.** Vorsichtig, in der Reihe der stark wirkenden Arzneimittel; grössere Vorräthe zweckmässig auch vor Licht geschützt. Die Temperatur des Aufbewahrungsortes soll nicht unter  $+10^\circ \text{ C.}$  herabsinken, andernfalls kann Erstarren des Präparates erfolgen.

**Anwendung.** Die verflüssigte Karbolsäure wird hauptsächlich als Recepturerleichterung zur Darstellung von wässrigen und spirituösen Lösungen der Karbolsäure, von Salben und ähnlichen Arzneiformen benutzt. Bezüglich der Dosirung und Abgabe gilt für sie das unter *Acidum carbolicum* Gesagte.

## Acidum chroomicum.

**Chromsäure. Chromsäureanhydrid. Chromtrioxyd. Acide chromique. Chromic acid.**

Dunkelbraunrothe, stahlglänzende Krystalle, in Wasser leicht löslich. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt Chromsäure Chlor.

Die wässrige Lösung der Chromsäure ( $1=100$ ), mit Salzsäure versetzt, darf durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand darf an Wasser nichts abgeben.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Im Jahre 1797 wurde die Chromsäure von dem französischen Chemiker Vauquelin entdeckt, jedoch erst Berzelius wies die chemische Zusammensetzung nach.

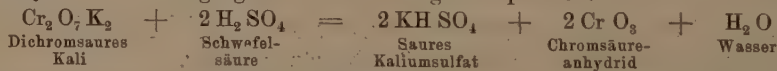


**Darstellung.** Die Chromsäure der Ph. G. II wurde in der Weise gewonnen, dass man eine concentrirte Lösung von Kaliumdichromat mit concentrirter, Schwefelsäure zersetzt und die sich ausscheidenden Krystalle von Chromsäure auf porösen Unterlagen von dem grössten Theile der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Die so gewonnenen Präparate enthielten erhebliche Mengen von Schwefelsäure und waren aus diesem Grunde äusserst hygroskopisch. Eine von Schwefelsäure freie Chromsäure, wie sie das Arzneibuch verlangt, wird in folgender Weise gewonnen: 1) Eine Lösung von 2 Th. Kaliumdichromat in 20 Th. Wasser scheidet nach dem Vermischen mit 10 Th. Schwefelsäure im Verlaufe von 24 Stunden lange, fast demantglänzende Nadeln von Chromsäure aus. Man sammelt dieselben in einem cylindrischen, unten verengten Gefässe auf einer Platte von künstlichem Bimstein, befreit sie durch Anwendung der Wasserluftpumpe von der anhaftenden Mutterlauge und wäscht sie mit concentrirtester Salpetersäure (1,46 spec. Gewicht), die aber durch Untersalpetersäure nicht gefärbt sein darf, vor der Wasserluftpumpe so lange aus, bis keine Spur von Schwefelsäure mehr vorhanden ist. Wird dann ein trockener Luftstrom durch das Gefäss unter Erwärmen auf 60–80° C. gesogen, so erhält man die Säure frei von allen Verunreinigungen in trockenen, grossen, glänzenden Krystallen. (Bunsen.) 2) Man verfährt auch noch wie folgt: 10 Th. Kaliumdichromat werden in der Siedehitze in 17 Th. Wasser gelöst und die auf mittlere Temperatur erkaltete Lösung mit 25 Th. concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Beim Erkalten scheidet sich die Chromsäure in karmoisinrothen Krystallen ab, welche aber mit grosser Hartnäckigkeit Schwefelsäure zurückhalten. Man giesst die Flüssigkeit ab, bringt die Chromsäurekrystalle in einen Glastrichter, welcher mit Glaswolle geschlossen ist, und hält den Trichter bedeckt, oder man vertheilt die Krystalle auf einen porösen Thonteller (im Nothfalle einen reinen Dachziegel), über welchen man eine Glasglocke stellt, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten. Wenn die Krystalle auf diese Weise von dem grössten Theile der anhängenden Mutterlauge befreit sind, löst man sie in 3 Th. Wasser und setzt dieser Lösung etwas Baryumchromat hinzu, welches seine Chromsäure so weit abgiebt, als sein Baryum dazu Gelegenheit findet, sich mit gegenwärtiger Schwefelsäure zu verbinden und unlösliches Baryumsulfat zu bilden. Ein kleiner Baryumchromatüberschuss schadet nicht, da auch dieses Salz kaum in Wasser löslich ist. Die Chromsäurelösung wird durch mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen Sand oder durch Glaspulver filtrirt und durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Die Verwendung einer so überaus grossen Menge Schwefelsäure ist bei der Abscheidung der Chromsäure aus zwei Gründen nothwendig. Erstens dient sie zur Zersetzung des Chromats und zweitens als wasserentziehende Substanz, denn im anderen Falle, bei Verwendung weniger Schwefelsäure, würde die bei Schwefelsäuregehalt sehr hygroskopische Chromsäure nicht herauskrystallisiren.

**Chemie.** Die Bezeichnung des Präparates als „Chromsäure“ ist streng genommen ungenau. Der Zusammensetzung  $\text{CrO}_3$  entsprechend ist die Verbindung vielmehr als Chromtrioxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird Chromsesquioxyd genannt) oder als Chromsäureanhydrid zu bezeichnen.

Das diesem Anhydrid entsprechende Chromsäurehydrat  $\text{CrO}_4\text{H}_2$  ist nicht bekannt (Moissan will es einmal dargestellt haben; Ann. Chim. Phys. [6.] 5. 570), doch ist es wahrscheinlich, dass es in der wässerigen Auflösung des Chromsäurehydrates enthalten ist. Beim Verdunsten derselben erhält man jedoch stets direkt das Anhydrid  $\text{CrO}_3$ . Bei der Darstellung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure sollte man erwarten, die freie Chromsäure  $\text{CrO}_4\text{H}_2$  oder die Dichromsäure  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$  zu erhalten. Da aber beide Säuren nicht existenzfähig sind, so spalten sie Wasser ab und man erhält direkt das Anhydrid. Der Vorgang lässt sich wie folgt interpretiren:

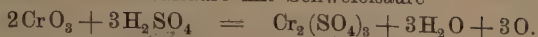


Die Salze der Chromsäure leiten sich entweder von der normalen Chromsäure  $\text{CrO}_4\text{H}_2$  oder von Polychromsäuren ab, deren praktisch wichtigste die Pyro- oder Dichromsäure  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$  ist. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, diejenigen der alkalischen Erden (mit Ausnahme des Calciumchromates) und der Schwermetalle sind in Wasser schwerlöslich bez. unlöslich.

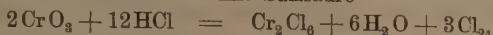
Das Chromsäureanhydrid (die Chromsäure des Arzneibuches) hat das Bestreben, unter günstigen Umständen die Hälfte seines Sauerstoffes abzugeben und in Chromoxyd überzugehen  $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ . Aus diesem Grunde wirkt es als höchst energisches Oxydationsmittel. Diese Abgabe von Sauerstoff findet statt:

1. Beim Erhitzen der wasserfreien Chromsäure auf 250° und darüber hinaus.

2. Beim Erhitzen der Chromsäure mit Schwefelsäure



3. Beim Erhitzen der Chromsäure mit Salzsäure



wobei jedoch nicht Sauerstoff, sondern die 3 O-Atomen äquivalente Menge Chlor =  $3\text{Cl}_2$  frei wird.

4. Wenn Chromsäure mit leicht oxydirbaren unorganischen ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SH}_2$ ) oder organischen Substanzen z. B. Alkohol, Aether u. a. m. in Berührung kommt.

An Stelle der Chromsäure selbst werden in der Technik, wenn Oxydationswirkungen beabsichtigt sind, in der Regel die wohlfeileren Lösungen von Kaliumdichromat + Schwefelsäure verwendet. In beiden Fällen zeigt sich die Abgabe von Sauerstoff daran, dass die gelbrothe Farbe der Chromsäure in die grüne oder violette des Chromoxydes oder seiner Salze übergeht.

**Eigenschaften.** Die reine Chromsäure des Arzneibuchs bildet dunkelbraunrothe, stahlglänzende, an der Luft beständige Krystalle, welche sich in Wasser und verdünntem Weingeist mit rother Farbe lösen, beim Erhitzen, wobei die rothe Farbe fast in Schwarz übergeht, schmelzen und bei einer Hitze von etwa  $300^\circ$  in Chromoxyd und Sauerstoff zerfallen. Spez. Gewicht 2,8. Von oxydirbaren unorganischen und organischen Substanzen wird sie zu Chromoxyd reducirt, besonders in der Wärme, weshalb man Chromsäurelösungen auch nicht durch Papier filtriren darf. Die Reaktion ist oft sehr heftig, so dass z. B. absoluter Weingeist oder Aether, in wenigen Tropfen auf zerriebene erwärmte Chromsäure gebracht, sich entzünden. Mit Schwefelsäure erhitzt entwickelt sie Sauerstoff, mit Chlorwasserstoffsäure Chlor. Schüttelt man die wässrige Lösung der Chromsäure mit etwas Wasserstoffsuperoxyd und Aether, so färbt sich die Mischung tiefblau, und der Aether scheidet sich von der wässrigen Flüssigkeit tiefblau gefärbt ab. Der blaufärbende Körper wird von Einigen für Ueberchromsäure ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), eine sehr unbeständige Oxydationsstufe des Chroms, von Moissan für eine Verbindung der Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd der Formel  $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  gehalten.

**Prüfung.** Das Arzneibuch verlangt abweichend von der Ph. G. II, welche eine schwefelsäurehaltige Chromsäure zuliess, eine reine Chromsäure; die Reinheit der letzteren ergibt sich aus folgenden Prüfungen: 1) Die Chromsäure bilde dunkelbraunrothe, stahlglänzende, nicht hygroskopische Krystalle. Die früher officinellen, carmoisinrothen, hygroskopischen Krystalle enthielten grosse Mengen Schwefelsäure und waren deshalb hygroskopisch. — 2) Die wässrige Lösung der Chromsäure (1 = 100) muss klar sein und darf, mit Salzsäure versetzt, durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Man nehme eine Auflösung von 0,1 g Chromsäure in 10 ccm Wasser, füge 15–20 Tropfen Salzsäure und 5–6 Tropfen Baryumnitratlösung hinzu. Es darf binnen 1 Minute kein weisser Niederschlag von Baryumsulfat entstehen, andernfalls wäre Schwefelsäure zugegen. Diese Reaktion beruht darauf, dass chromsaures Baryum durch Salzsäure wieder zu Chromsäure und Baryumchlorid gelöst wird, sich also in genügend salzsaurer Lösung überhaupt nicht bilden kann, während die Entstehung von Baryumsulfat durch Anwesenheit freier Salzsäure bekanntlich nicht gehindert wird. Würde man der klar gebliebenen Lösung nach einiger Zeit etwas Natriumacetat zusetzen, so würde die Ausscheidung von citronengelbem Baryumchromat erfolgen. Um Täuschungen zu entgehen, sei man mit dem Zusatz der Reagentien (Salzsäure und Baryumnitrat) nicht zu verschwenderisch, da bei Zusatz von zu viel Salzsäure ein weisser Niederschlag von Baryumnitrat entstehen könnte, der sich allerdings in einer hinreichenden Menge Wasser wieder auflösen würde. — 3) Der nach dem Glühen hinterbleibende Rückstand darf an Wasser nichts abgeben. Man bringe 0,5–1,0 g Chromsäure in ein Porzellanschälchen oder -tiegelchen und erhitze zunächst schwach. Bei  $190$ – $200^\circ$  beginnt die Säure zu einer schwarzrothen Flüssigkeit zu schmelzen. Ueber  $250^\circ$  hinaus erhitzt, beginnt die Abgabe von Sauerstoff.

Wenn diese beendet ist, erhitzt man den jetzt aus in Wasser völlig unlöslichem Chromoxyd bestehenden grünen Rückstand noch kurze Zeit bis zur Rothgluth. Nach dem Erkalten zieht man den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt ab. Das Filtrat muss farblos sein (Gelbfärbung könnte von Kaliumdichromat herrühren) und beim Verdampfen auf einem Uhrglase keinen Rückstand hinterlassen. — Will man den Glührückstand gewichtsanalytisch kontroliren, so muss 1 g Chromsäure 0,76 bis 0,761 g Chromoxyd hinterlassen.

**Aufbewahrung.** Da die Chromsäure durch viele organische Substanzen, zu denen auch Kork gehört, reducirt wird, so muss sie in mit Glasstopfen verschlossenen Glasgefässen aufbewahrt werden. In diesen hält sich das Präparat des Arzneibuchs ganz vorzüglich. Man versäume niemals, nach erfolgtem Gebrauche Hals und Stopfen des Gefässes mit Filtrirpapier auszuwischen, da die Chromsäure zum Verkitten der Glasgefässe neigt. Wegen ihrer sonstigen Eigenschaften muss sie in der Reihe der starkwirkenden Arzneistoffe d. h. vorsichtig aufbewahrt werden.

Das Abwägen von Chromsäure geschieht zweckmässig auf einer Wage mit Porzellanschalen, bei grösseren Mengen in einem tarirten Porzellanschälchen. Dem Vorräthighalten einer 50 procentigen Chromsäurelösung, wie sie Ph. G. II ausdrücklich gestattete, steht auch nach der Fassung des Arzneibuches nichts im Wege.

**Anwendung.** Chromsäure findet ausschliesslich örtliche Anwendung als Aetzmittel. Die Aetzwirkung beruht auf den Eiweiss koagulirenden und oxydirenden Eigenschaften der Chromsäure. In 1—2 Th. Wasser gelöst, dient sie als Aetzmittel bei Leichdornen, Condylomen, Warzen und schwammigen Excrescenzen, neuerdings besonders bei *Leucoplasia oris*; in 4—6 Wasser gelöst, wirkt sie mehr austrocknend und adstringirend, indem sie nur eine Schrumpfung der thierischen Faser veranlasst. Die mit der concentrirten Säurelösung betupften Stellen färben sich dunkelbraun, später bildet sich ein blauschwarzer trockener Schorf, der nach Verlauf von 2—3 Tagen abfällt und eine in zwei Tagen in Granulation übergehende Wundfläche hinterlässt. In circa 10—15 Th. Wasser gelöst, fördert die Chromsäure besonders die Vernarbung. Die örtliche Anwendung der Chromsäure kann, wenn Resorption eingetreten ist, Vergiftungssymptome verursachen und Erbrechen, Diarrhoe und Kollaps herbeiführen. Als Gegengift der innerlich in die Verdauungswege eingeführten Chromsäure gelten Kalkwasser, Eiweisslösung, Milch und Zucker.

Da die Chromsäure Albumin koagulirt und verhärtet, so dient die 5—10 procentige Lösung zum Konserviren anatomischer Präparate.

Rosshändler benutzen die Chromsäure zum Färben der Haare der Pferde. Auch wird sie zum Färben und Beizen des Holzes, der Gewebe und Gespinnste benutzt. Letztere sind leicht entzündlich, so wie die mit Pikrinsäure tingirten. Ein auffallender Funken genügt, sie schnell unter Verglimmen zu vernichten.

## Acidum citricum.

Citronensäure. *Acide citrique. Acide du citron. Citrate normal. Citric acid.*

Farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche bei geringer Wärme verwitern, bei höheren Wärmegraden schmelzen und beim Glühen verkohlen. 1 Theil der Säure bedarf zur Lösung 0,54 Theile Wasser, 1 Theil Weingeist oder etwa 50 Theile Aether.

1 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) bleibt beim Vermischen mit 40—50 ccm Kalkwasser klar, lässt aber, eine Minute lang gekocht, einen flockigen, weissen Niederschlag fallen, welcher beim Abkühlen (in verschlossenem Gefässe) sich innerhalb 3 Stunden vollständig wieder löst.



— 1 g Citronensäure, in einem mit Schwefelsäure gereinigten Mörser mit 10 ccm Schwefelsäure zerrieben und in ein Probirrohr gebracht, darf, während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, nur eine gelbe, nicht braune Farbe hervorrufen. — Die wässerige Lösung der Citronensäure (1 = 10) werde weder durch Baryumnitrat-, noch durch Ammoniumoxalat-lösung verändert. — 5 g Citronensäure, in 50 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, dürfen durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. 0,5 g der Säure, bei Luftzutritt erhitzt, dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Geschichtliches.** Die Citronensäure wurde zuerst von Scheele (1784) im Citronensaft entdeckt und als eine besondere Säure unterschieden, ihre Tribasicität erkannte Liebig im Jahre 1837; die Konstitutionsformel wurde durch die von Grimaux und Adam durchgeführte Synthese (s. unten) sichergestellt.

**Vorkommen.** Die Citronensäure ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt theils frei, theils gebunden an Kali, Kalkerde, Magnesia, gewöhnlich begleitet von Weinsäure, Aepfelsäure und anderen Säuren vor. In grösster Menge ist sie in fast allen sauren Früchten, z. B. in den Citronen und Pomeranzen, in den Früchten von *Prunus Padus*, *Vaccinium Vitis Idaea*, Tamarinden etc. enthalten. Man hat sie auch in den Kaffeebohnen, den Eicheln, in der Runkelrübe, dem Topinambur und anderen Wurzeln, in Zwiebeln, den Fruchtschalen der Walnuss, in sehr vielen Kräutern (*Tabak*, *Asperula odorata*, *Convallaria*, *Ledum palustre* etc.), selbst in Pilzen und in der Kuhmilch angetroffen.

**Darstellung.** Das Rohmaterial ist gegenwärtig ausschliesslich der Saft der nicht völlig reifen Citronen, welcher etwa 6–7 Proc. Citronensäure, 5–6 Proc. Alkohol,<sup>1)</sup> 0,5 Proc. anorganische Salze und 86–87 Proc. Wasser und Extraktivstoffe enthält. Der geschätzteste Saft ist der von Jamaica, ihm nahe kommt der von Neapel, als geringer gelten der von Messina und der von Palermo. Der Saft wird entweder an Ort und Stelle verarbeitet oder in concentrirtem Zustande, mit etwa 25 Proc. Säuregehalt, oder in Form von citronensaurem Calcium verschickt. Die Darstellung erfolgt noch genau nach dem von Scheele angegebenen Princip dadurch, dass man durch Sättigen mit Kalkcarbonat in der Siedehitze unlösliches Calciumcitrat niederschlägt und dieses durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt.

Der aus den (unreifen bez. unverkäuflichen) Citronen durch Pressen erhaltene Saft ist trübe und enthält beträchtliche Mengen Zucker, Gummi, Schleim, welche oben unter „Wasser und Extraktivstoffe“ einbegriffen sind. Er geht freiwillig in Gährung über, wodurch der Zucker in Alkohol (s. vorher) umgewandelt wird und die trübenden Stoffe zum grössten Theil ausfallen. Der klare blanke Saft wird nun zur Ausscheidung von Eiweissstoffen aufgekocht und nach dem Absetzen klar abgezogen.

Der geklärte Citronensaft kommt jetzt in grosse, mit Blei ausgekleidete Bottiche mit einem ebenfalls mit Blei bekleideten Rührwerk, in welchen er durch Einleiten von Wasserdampf bis zum Sieden erhitzt werden kann. In den kochend heissen Saft wird mit Wasser angerührte Schlammkreide (auf 10 Liter Citronensaft = 630 g Kreide) bis zur völligen Abstumpfung der Säure allmählich eingetragen. Die bis dahin gerührte Flüssigkeit überlässt man nun eine kurze Zeit hindurch der Ruhe, zieht dann die über dem als Bodensatz abgelagerten Kalkcitrat befindliche klare Flüssigkeit ab, wäscht das Kalkcitrat mit heissem Wasser aus und zersetzt es in demselben Bottich unter Bewegung des Rührwerkes mit so viel concentrirter Schwefelsäure, als man Kreide zur Sättigung verwendet hatte. Die Schwefelsäure ist hierzu mit 5 Th. Wasser zu verdünnen. Einen geringen Schwefelsäureüberschuss wendet man absichtlich an, weil eine Citronensäurelösung, welche Calciumcitrat enthält, äusserst schwierig Säurekrystalle absondert oder gar nicht krystallisationsfähig ist. Bei zu grossem Ueberschuss von Schwefelsäure könnte beim Eindampfen Verkohlungen eintreten.

Aus den Bottichen lässt man die aus Calciumsulfat und Citronensäurelösung bestehende dickliche Flüssigkeit auf ziemlich grosse leinene Kolatorien ausfliessen. Auf diesen wird das Calciumsulfat durch Aufgiessen von kaltem Wasser ausgelaugt. Die ablaufenden dünneren Citronensäurelösungen werden zum Auslaugen anderer Calciumsulfatmassen wieder verbraucht, die concentrirtere Citronensäurelösung aber in Ab-

<sup>1)</sup> Der Alkohol ist erst nach der Gährung vorhanden.

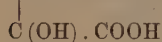
dampfsteinernen, welche mittels Wasserdampfes durch ein Bleiröhrensystem heizbar sind, bis zum Erscheinen des Krystallhäutchens eingedampft und dann in die Krystallisirgefäße gebracht. Durch Umkrystallisiren werden die Citronensäurekrystalle farblos gemacht, auch wohl die gefärbte Säurelösung mit gereinigter Thierkohle behandelt. Alle hierbei verwendeten Gefäße sind aus Blei, weshalb es nicht auffallen kann, wenn die käufliche Säure durch kleinere oder grössere Spuren Blei verunreinigt ist. Citronensaft liefert 6—6,5 Proc. reine Citronensäure oder 1000 kg Citronensaft 60—65 kg krystallisirte Citronensäure.

Die zum medizinischen Gebrauch dienende bleifreie Citronensäure muss unbedingt in Porzellan- oder Thongefässen umkrystallisirt worden sein.

Die Darstellung der Säure aus Johannisbeeren oder Preisselbeeren, welche ungefähr 1—1,3 Proc. Citronensäure ausgeben, ist nur unter besonderen lokalen Verhältnissen von Vortheil. Sie gleicht im Ganzen derjenigen aus Citronensaft, es müssen aber Zucker und Schleimstoffe des Johannisbeersaftes durch eine vorangehende weingeistige Gährung zerstört werden. Der Weingeist wird nach der Gährung durch Destillation abgedestillirt.

Nach Wehmer gelingt es, Citronensäure auf physiologischem Wege darzustellen. Traubenzuckerlösungen gehen durch Einwirkung gewisser Pilze (*Citromyces pfefferianus* und *C. glaber*) in Citronensäure über, welche mit der gewöhnlichen völlig identisch ist. Ausbeute 55 Proc. des Traubenzuckers.

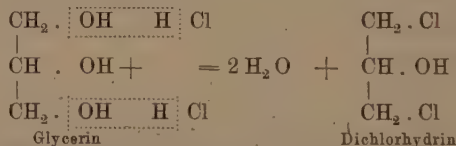
**Chemie.** Die Zusammensetzung der wasserfreien Citronensäure (s. w. u.) ist =  $C_6H_8O_7$ ; ihre Konstitutionsformel ist nach ihren Zersetzungen und der erfolgreich durchgeführten Synthese:



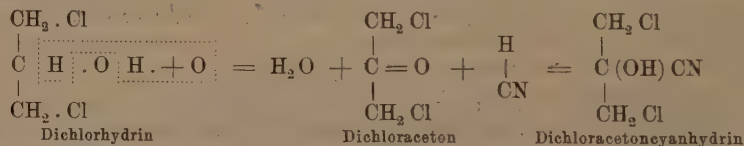
Citronensäure

Darnach ist die Citronensäure als „Oxytricarbaldehyd“ aufzufassen und steht zum Aceton und zum Glycerin in nahen Beziehungen.

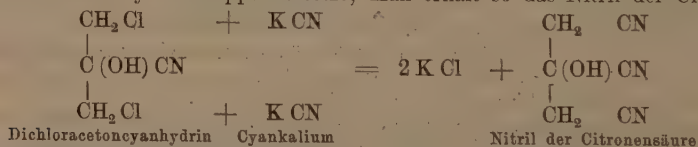
**Synthese.**<sup>1)</sup> Durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorphosphor auf Glycerin entsteht Dichlorhydrin.



Durch Oxydation wird das Dichlorhydrin in Dichloraceton umgewandelt und dieses durch Einwirkung von concentrirter Blausäure in Dichloracetoncyanhydrin übergeführt.

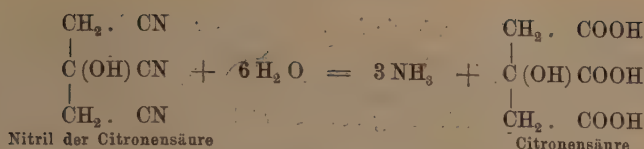


Durch Einwirkung von Cyankalium werden die beiden Cl-Atome des Dichloracetoncyanhydrins durch Cyan-Gruppen ersetzt; man erhält so das Nitril der Citronensäure.

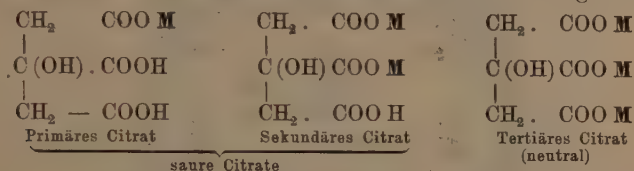


Aus dem Nitril der Citronensäure entsteht durch Kochen mit Salzsäure freie Citronensäure, indem die drei Cyangruppen in drei Carboxylgruppen übergeführt werden.

<sup>1)</sup> Der Verlauf der Reaction ist des besseren Verständnisses wegen etwas vereinfacht.



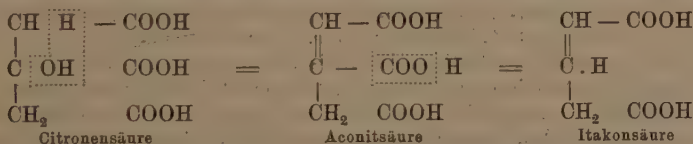
Aus der Konstitutionsformel geht hervor, dass die Citronensäure drei Carboxylgruppen besitzt; sie ist daher auch eine dreibasische Säure. Sie liefert daher drei Reihen von Salzen, primäre, sekundäre und tertiäre, welchen nachstehende typische Formeln zu Grunde gelegt werden können, wenn M ein einwerthiges Metallatom ist.



Die Citrate der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die Citrate der Schwermetalle mehr oder weniger unlöslich, doch lösen sie sich meist in verdünnten Säuren, viele schon in Citronensäure selbst. Ferner besitzt die Citronensäure ein ausgesprochenes Vermögen, Doppelsalze zu bilden. Da viele derselben sich auch in wässrigen Alkalien und in Ammoniak auflösen, so besitzt die Citronensäure, ähnlich der Weinsäure, das Vermögen, die Fällung mancher Schwermetalle durch ätzende und andere Alkalien zu verhindern. Es beruht hierauf die Auflösung des Bleisulfates in basisch weinsaurem Ammon, die Darstellung des *Ferrum citricum cum Ammonio citrico*, des *Chininum ferro-citricum* der *Magnesia boro-citrica* u. a. m.

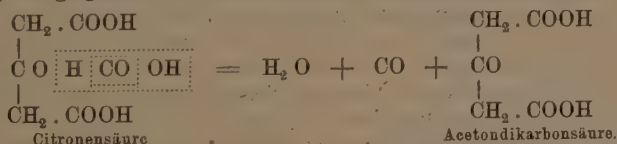
Mit Alkoholen bildet die Citronensäure Ester, welche nach Analogie der unorganischen Salze zusammengesetzt sind. Der Aethylester  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$  z. B. entsteht schon im Verlaufe der Aufbewahrung einer Lösung von Citronensäure in starkem Alkohol; doch haben diese Ester praktische Wichtigkeit nicht erlangt.

Beim vorsichtigen Erhitzen der Citronensäure entsteht unter Wasseraustritt zunächst Aconitsäure, welche bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure



$\text{CO}_2$  in Itakonsäure (+ Citrakonsäure + Mesakonsäure) übergeht.

Beim Erwärmen der Citronensäure mit concentrirter Schwefelsäure wird Wasser und Kohlenoxyd abgespalten und Acetondikarbonsäure gebildet



Durch Reduktion entsteht aus der Citronensäure Trikarballylsäure; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Oxalsäure.

An charakteristischen Reaktionen ist die Citronensäure verhältnissmässig arm. Aus ihren Lösungen fällt: Bleiacetat = weisses Bleicitrat, löslich in Salpetersäure, in Ammoniak und in Alkalicitrat. Baryumacetat fällt einen weissen, in Wasser und in Alkohol schwerlöslichen Niederschlag, der zunächst amorph ist, dann aber sich in sehr charakteristische unter dem Mikroskop zu erkennende Krystalle umwandelt. (Fig. 16.)

Der qualitative Nachweis der Citronensäure in Fruchtsäften oder anderen nicht zu verdünnten Lösungen der Citronensäure geschieht (nach Kaemmerer) in folgender Weise: Versetzt man die Flüssigkeit mit Baryumacetatlösung im Ueberschuss und erhitzt circa 2 Stunden im Wasserbade, so ist der ursprünglich amorphe Baryumcitratniederschlag in den Krystallzustand übergegangen und bildet  $(\text{Ba}_6[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_4 + 7\text{H}_2\text{O})$  klino-



rhombische oktaëdrische Krystalle, wie sie in nachstehender Abbildung in 50-facher Vergrößerung angegeben sind. Aus stark verdünnten Lösungen krystallisirt ein nadelförmiges Baryumcitrat von der Formel  $\text{Ba}_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Da Baryumcitrat in Alkohol unlöslich ist, so kann man es durch Auswaschen mit Alkohol isoliren und entweder direkt wägen oder durch eine Barytbestimmung des Glührückstandes den Citronensäuregehalt feststellen.



B.c.

Fig. 16. Baryumcitrat, aus Pflanzensaft gefällt.

**Eigenschaften.** Dampft man die wässrige Lösung der Citronensäure ein, bis die Temperatur auf  $130^\circ$  gestiegen ist, so krystallisirt aus der siedenden wässrigen Lösung die Citronensäure wasserfrei; Schm. P.  $153^\circ$ . Aus der kalten wässrigen Lösung scheidet sie sich in wasserhaltigen Krystallen der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (Mol. Gew. = 210) ab. Diese wasserhaltige krystallisirte Citronensäure ist das Präparat des Arzneibuches.

Die Citronensäure krystallisirt in farb- und geruchlosen, an der Luft ziemlich beständigen, rhomboidalen Prismen mit trapezoidischen Endflächen, wodurch sich diese Krystalle wesentlich von Weinsäurekrystallen unterscheiden. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, wenn ihre Lösung nicht bis auf  $100^\circ\text{C}$ . erhitzt war. Werden die Krystalle erhitzt, so schrumpfen sie bei  $70\text{--}75^\circ$  unter Wasserverlust etwas zusammen. Bei weiterem Erhitzen verändern sie sich zunächst nur wenig und schmelzen alsdann je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen  $135$  und  $152^\circ$  vollständig, indem alsdann wasserfreie Citronensäure gebildet ist. Die wasserfreie Säure giebt, gelöst und wieder zur Krystallisation gebracht, wasserfreie Krystalle. Dieselben (wasserfreien) Krystalle werden immer aus einer durch längeres Kochen concentrirten Mutterlauge gewonnen. In der Wärme verwittern die wasserhaltigen Krystalle leicht, die wasserfreien sind beständig. Der Geschmack ist stark, aber nicht unangenehm sauer. Sie ist in  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichtes Wasser von mittlerer Temperatur (unter Kälteerzeugung), in halb soviel kochendem Wasser, in gleichviel Weingeist, in 50 Th. des officinellen Aethers, kaum in absolutem Aether löslich. Nach einer anderen Angabe lösen bei  $15^\circ$  100 Th. Wasser = 130 Th., bei  $100^\circ$  aber = 260 Th. der Säure. 100 Th. Aether lösen = 2,25 Th., 100 Th. absoluter Weingeist = 75 Th. und 100 Th. 90 proc. Weingeist = 52 Th. Citronensäure. Die Verschiedenheit der Löslichkeitsangaben hat ihren Grund darin, dass in dem einen Falle wasserhaltige, im anderen vielleicht mehr wasserfreie Citronensäure zu den Bestimmungen benutzt wurde. In den verdünnten wässrigen Lösungen der Citronensäure entwickeln sich leicht Pilzvegetationen, wobei ein Theil der Citronensäure in Essigsäure übergeht; concentrirte Lösungen konserviren sich besser.

Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure und Aepfelsäure durch das Auflöslichkeitsverhältniss ihres Calcium- und Bleisalzes. Ihre wässrige kalte Lösung (sowie die der Aepfelsäure) wird durch Zusatz von Kalkwasser nicht getrübt, während Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure sich als schwer- oder unlösliche Calciumsalze abscheiden. Wird die mit Kalkwasser versetzte Citronensäurelösung erhitzt, so scheidet sich Calciumcitrat ab, weil dieses in heissem Wasser fast unlöslich ist (Calciummalat, äpfelsaurer Kalk, bleibt gelöst).

Die Verbindungen der Citronensäure mit Bleioxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Wismuthoxyd, Zinnoxyd, Zinkoxyd erleiden in ihrer Lösung durch ätzende Alkalien sowie durch Ammoniak keine oder nur eine unvollständige Fällung. Bleioxyd und Baryterde lassen sich bei Gegenwart von Citronensäuresalzen durch Schwefelsäure nicht vollständig abscheiden.

Beim Erhitzen und Verkohlen entwickelt die Citronensäure (zum Unterschiede von der Weinsäure) Caramelgeruch nicht.

Die wässrige Lösung der Citronensäure ist optisch inaktiv (Unterschied von der gewöhnlichen  $r^0$  Weinsäure).

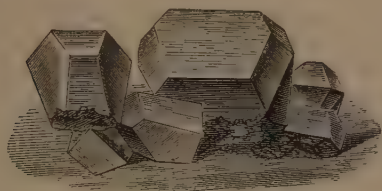


Fig. 17. Citronensäure-Krystalle.

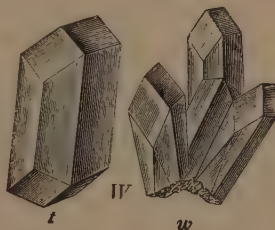


Fig. 18. Weinsäure-Krystalle.

**Prüfung.** Die von dem Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen bezwecken, die Citronensäure gegenüber anderen Säuren (namentlich der Weinsäure) zu erkennen und Vermischung mit Weinsäure festzustellen. Von Verunreinigungen ist ausser Weinsäure Rücksicht genommen auf Schwefelsäure, Kalk, Metalle, namentlich Blei, und auf zu hohen Aschengehalt. Die Prüfung geschieht wie folgt: 1) Vermischt man in einem kleinen Kölbchen 1 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) mit 40–50 ccm frischen Kalkwassers, so bleibt die Flüssigkeit klar. Es ist wesentlich, dass sie alkalisch reagirt. Erhitzt man diese Lösung, welche neben einem geringen Ueberschuss von Calciumhydroxyd nunmehr Calciumcitrat enthält, bis zum Sieden und erhält sie eine Minute lang im Sieden, so fällt das in der Siedehitze sehr schwerlösliche Calciumcitrat ( $C_6H_5O_7$ ) $_2$ Ca $_3$  zum grössten Theil und zwar im amorphen Zustande aus, und die Flüssigkeit trübt sich. Verschliesst man jetzt das Kölbchen mit einem Korkstopfen oder durch ein Natronkalkrohr und lässt den Inhalt erkalten, so löst sich das in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche amorphe Calciumcitrat innerhalb dreier Stunden bei bisweiligem Umschwenken wieder vollständig auf, die Flüssigkeit wird wieder klar. Dabei ist Folgendes zu beachten: Die Calciumcitratlösung muss alkalisch reagiren d. h. neutrales Calciumcitrat enthalten, damit der Niederschlag beim Kochen überhaupt entsteht. Das Kochen der Lösung ist nicht über eine Minute auszudehnen, weil anderenfalls das amorphe Calciumcitrat durch längeres Kochen in die krystallisirte Modifikation übergeführt werden würde, welche sich nicht mehr so leicht in kaltem Wasser wieder auflöst. Das Erkalten der Flüssigkeit hat in verschlossenem Gefässe stattzufinden, damit nicht durch Einwirkung von Kohlensäure aus der Luft kohlensaurer Kalk und dadurch eine Trübung entsteht, welche natürlich in der Kälte nicht wieder verschwinden würde. Die beschriebene Reaktion ist eine Identitätsreaktion für Citronensäure und unterscheidet die letztere von der Weinsäure. Durch Sättigen von Weinsäure

mit Kalkwasser bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nämlich ein Niederschlag von weinsaurem Kalk, der sich beim Erwärmen wieder löst und beim Erkalten wieder erscheint.

2) Man reinigt einen innen glasierten Porzellanmörser durch konc. Schwefelsäure, bringt 1 g Citronensäure in diesen Mörser, reibt dieselbe mit 10 ccm Schwefelsäure an und giesst diese Mischung in ein gleichfalls mit konc. Schwefelsäure ausgespültes Probirglas. Man überzeugt sich zunächst davon, dass die Lösung völlig farblos ist, setzt dann das Probirglas in ein mit Wasser von 30 bis 40° C. zum Theil gefülltes Becherglas und bringt dieses auf ein Dampfbad. Nach einiger Zeit beginnt eine zunächst lebhaft, später etwas nachlassende Gasentwicklung von Kohlenoxyd. Die Flüssigkeit nimmt allmählich eine strohgelbe Färbung an, die etwa der Färbung eines alten Rheinweins gleicht. Diese Färbung bleibt mindestens 1 Stunde lang bestehen, später geht sie in Grünlich-Gelb über. Würde vor Verlauf einer Stunde Braunfärbung eintreten, so würde eine Verunreinigung der Citronensäure durch Weinsäure (oder auch Zucker) wahrscheinlich sein. Schon sehr geringe Mengen Weinsäure, Bruchtheile eines Centigrammes, erzeugen unter den angegebenen Bedingungen kaffeebraune Färbung. Zur Anstellung eines reinen Versuches ist Bedingung: Fernhaltung von Staub und anderen organischen Substanzen, wie Papierfasern etc. Ferner wird man gut thun, 20–30 Krystalle aus dem Vorrath herauszulesen, sie zu zerreiben und von diesem Durchschnitt 1 g zur Prüfung heranzuziehen, um etwa beigemengte Weinsäurekrystalle zu entdecken. Zweckmässig ist es endlich, die Reaktionswärme nicht über 90° hinausgehen zu lassen, was man durch Innehaltung der angegebenen Versuchsbedingungen erreicht. Man vermeide es, das entweichende Kohlenoxyd einzuathmen!

3) Die wässrige Lösung (1 = 10) werde weder durch Baryumnitratlösung (weisser, sofort eintretender Niederschlag zeigt Verunreinigung durch Schwefelsäure an, die meist als Gips vorhanden ist. Es ist Gewicht auf eine innerhalb 10–15 Minuten entstehende Trübung zu legen, da nach mehreren Stunden wohl jede Citronensäure eine opalisirende Trübung liefert; ausserdem auch das Arzneibuch kleine Mengen Asche, also meist Gips gestattet), noch durch:

4) Ammonoxalatlösung (Kalkverbindungen, meist als Gips vorhanden) verändert.

5) Stumpft man eine Lösung von 5 g Citronensäure in 50 ccm Wasser mit Ammoniakflüssigkeit so weit ab, dass die Lösung eben noch sauer reagirt, wozu etwa 11,5 ccm Ammoniakflüssigkeit erforderlich sind, und fügt dann 20 ccm kräftigen Schwefelwasserstoffwassers hinzu, so darf keine Veränderung, d. h. keine Färbung eintreten. Die Beobachtung geschieht am besten in der Weise, dass man das Kölbchen oder Becherglas über ein Stück weisses Papier hält und nun die Färbung in der Höhe und Tiefe der Flüssigkeitssäule beobachtet. Diese Prüfung richtet sich natürlich gegen das Vorkommen von Schwermetallen überhaupt, ganz besonders aber gegen dasjenige von Blei. Durch die Art der gewählten Anordnung: Einwirkung von Schwefelwasserstoff in fast neutraler Lösung ist die Prüfung gegenüber derjenigen der Ph. G. II ganz ungemein verschärft. Gegenüber der ursprünglichen Fassung des Arzneibuches hat die Prüfung durch den Nachtrag auf Vorschlag von Pusch eine weitere Verschärfung dadurch erfahren, dass nunmehr 5 g (früher nur 1 g) Citronensäure zur Prüfung verwendet werden. Es lassen sich so noch etwa  $\frac{1}{200}$  Proc. Blei durch das Auftreten einer Bräunung deutlich erkennen. Wichtig ist es auch hier, ein Durchschnittsmuster aus mehreren Krystallen zu untersuchen. Denn wenn die Citronensäure nicht in Porzellan- sondern in Bleigefässen umkrystallisirt wurde, so sind natürlich diejenigen Krystalle am bleireichsten, welche der Bleibekleidung direkt ansassen. Auch achte man darauf, dass den Krystallen nicht Partikelchen von metallischem Blei anhaften, welche bisweilen mechanisch von den Bleiplatten der Krystallisirgefässe losgerissen werden. Um Täuschungen



zu vermeiden, benutze man auch eine völlig eisenfreie Ammoniakflüssigkeit, sonst kann man Eisen für Blei ansehen.

6) 0,5 g der Citronensäure bei Luftzutritt erhitzt dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Man wird das Veraschen am besten auf einem Platindeckel ausführen und beobachten, dass die Säure zunächst schmilzt, dann Wasser, später sauer schmeckende Dämpfe abgibt, schliesslich sich entzündet und sehr schnell verbrennt. In der Regel wird ein schwacher Anflug auf dem Platinblech der ganze Rückstand sein, der übrigens meist aus Gips besteht.

Nicht überflüssig erscheint eine Prüfung auf Oxalsäure, welche aus Fahrlässigkeit einmal unter Citronensäure kommen könnte, obgleich sie allerdings auch schon bei der Kalkwasser-Reaktion gefunden werden müsste. Man sammelt circa 15—20 Stück der kleineren Krystalle, löst sie in Wasser und versetzt einen Theil der Lösung mit Ammoniakflüssigkeit und Calciumchlorid. Eine Trübung erfolgt sofort, wenn eine Beimischung von Oxalsäure stattgefunden hatte.

**Aufbewahrung.** Wie jede andere Säure ist auch die Citronensäure in gut geschlossenen Glassgefässen vor der Berührung mit ammoniakalischer atmosphärischer Luft möglichst zu bewahren.

**Wirkung und Anwendung.** Citronensäure wirkt, innerlich in wässriger Lösung genossen, kühlend, durstlöschend und die Herzthätigkeit herabsetzend. Man giebt sie daher in Form von Limonaden (aus Citronensäure oder frischem Citronensaft) bei fieberhaften Krankheiten, bei Diphtherie, Skorbut und rheumatischen Affektionen.

Ganz enorm ist der Verbrauch von Citronensäure oder Citronensaft auf Schiffen, die beide Präparate als nothwendige Verproviantirung mitnehmen und den Mannschaften als Mittel gegen den Skorbut regelmässig verabfolgen. Stärke der Getränke 5,0:1000, mit Zucker q. s. Lang fortgesetzter Gebrauch von Citronensäure verursacht übrigens Magenstörungen. Aeusserlich wirkt Citronensäure schwach antiseptisch; sie wird daher in wässriger Lösung zu Waschungen bei Decubitus und zu Pinselungen und Gurgelwässern bei Diphtherie angewendet.

Im Organismus wird die Citronensäure zu Kohlensäure verbrannt. Die Citrate der Alkalien haben die Eigenschaft, das Blut alkalisch zu machen, da sie im Organismus zu Karbonaten verbrannt werden.

In der Kattunfärberei wird sie in grossen Mengen angewendet, theils zur Belebung der Farben, theils als Reservae.

Ungefähr 4,0 g krystallisirte Citronensäure entsprechen dem Saft einer grossen Citrone.

## Acidum formicicum.

Ameisensäure. Acidum formicum. Formylsäure. Acidum formylicum. Acide formique. Acide des fourmis. Formiat normal. Formic acid.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche einen stechenden, nicht brenzlichen Geruch und stark sauren Geschmack besitzt; in 100 Theilen 24 bis 25 Theile Ameisensäure enthaltend. Spez. Gewicht 1,060 bis 1,063. Mit Bleiessig vermischt, giebt Ameisensäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Die durch Sättigung der mit 5 Theilen Wasser verdünnten Säure mit gelbem Quecksilberoxyd sich bildende klare Flüssigkeit lässt beim Erhitzen unter Gasentwicklung einen weissen, schnell grau werdenden und schliesslich sich zu glänzenden Metallkugeln vereinigenden Niederschlag fallen.

Mit Kalilauge neutralisirte Ameisensäure zeige keinen stehenden oder brenzlichen Geruch.

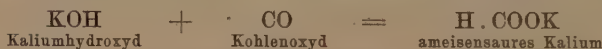
Mit 5 Theilen Wasser verdünnte Säure werde weder durch Silbernitratlösung, noch, nach der Neutralisation mit Ammoniakflüssigkeit, durch Calciumchloridlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert. — 1 ccm Ameisensäure, mit 5 ccm Wasser verdünnt und mit 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd unter wiederholtem Umschütteln so lange im Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, gebe ein neutrales Filtrat. — 5 ccm Ameisensäure sollen 28 bis 29 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

**Geschichtliches.** Die Ameisensäure wurde zuerst (1670) von Way als Säure erkannt. John, Prof. der Chemie zu Frankfurt a. O., schied sie aus den Ameisen (gegen 1800) ab. Fourcroy und Vauquelin hielten (vor 1790) die Ameisensäure für ein Gemisch aus Essigsäure und Aepfelsäure oder Phosphorsäure. Erst Gehlen erkannte (nach 1800) die Natur der Ameisensäure und Berzelius und Döbereiner erforschten ihre Zusammensetzung.

**Vorkommen** in der Natur. In grösster Menge trifft man die Ameisensäure in den Waldameisen (*Formica rufa* L.) an, daher auch ihr Name. Man findet sie in den Haaren vieler (sogenannter giftiger) Raupen, z. B. der Processionsraupen (*Gastropacha processionea*), in den Drüsenhaaren der Brennnesseln (*Urtica urens*, *U. dioica*), in Spuren im Harne und Scheweisse der Menschen, ferner in allen Theilen, vorwiegend in den frischen Nadeln, der Tannen und Fichten, im Hauslauch (*Sempervivum tectorum* L.), in den Früchten von *Tamarindus Indica* L., in einigen Mineralwässern und Torfmooren, im Bienenhonig, im Rum etc. Sie ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet, theils frei, theils an Basen gebunden. Sie entsteht bei vielen chemischen Reaktionen, z. B. bei der Oxydation vieler organischen Stoffe.

**Bildung.** Die reine Ameisensäure hat die Formel  $\text{CH}_3\text{O}_2$  oder  $\text{H} \cdot \text{COOH}$ . Ihr Mol.-Gewicht ist = 46. Von interessanten Bildungsweisen und Darstellungsmethoden der Ameisensäure sind folgende anzuführen:

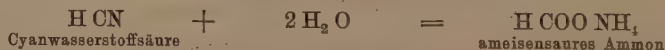
1. Durch Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kohlenoxyd auf  $100^\circ$  (eigentliche Synthese)



2. Durch Einwirkung von metallischem Kalium auf feuchtes Kohlensäureanhydrid

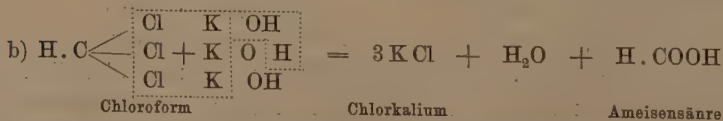
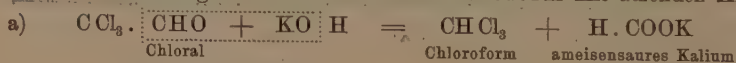


3. Aus Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) durch Erhitzen mit saurem oder alkalischem Wasser



(Wichtig wegen des Ueberganges der Blausäure des Bittermandelwassers (s. d.) in ameisensaures Ammon.)

4. Durch Zersetzung von Chloral oder Chloroform mit ätzenden Alkalien

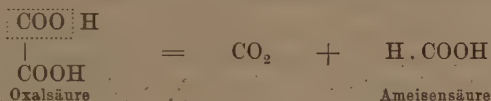


**Darstellung.** Verdünnte Ameisensäure wurde früher in einfachster Weise durch Destillation der zerquetschten Waldameisen gewonnen; dann war einige Zeit das von Liebig angegebene Verfahren: Erhitzen von 10 Th. Stärkemehl, 40 Th. Braunstein und 20 Th. Wasser mit einer Mischung von 40 Th. concentrirter Schwefelsäure und 40 Th.

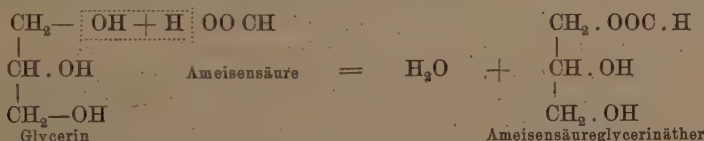
Wasser im Gebrauch, welches indessen gegenwärtig zur Darstellung von Ameisensäure nicht mehr, wohl aber noch in modificirter Form zur Gewinnung von Ameisensäure-äthern (künstlicher Rumäther) dient. Dagegen gestattet das Verfahren von Berthelot, welches in Einwirkung von Glycerin auf Oxalsäure besteht, sowohl verdünnte, als auch concentrirte Ameisensäure in fast theoretischer Ausbeute darzustellen.

Verfahren von Berthelot zur Gewinnung der officinellen Ameisensäure: In eine etwa  $\frac{3}{4}$  Liter fassende tubulirte Retorte, welche mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und in ein Sandbad eingesetzt ist, bringe man 150 g Glycerin und 150 g käufliche krystallisirte Oxalsäure, welche grob gepulvert ist. Das Sandbad wird nun allmählich angeheizt. Bei 75° beginnt eine Kohlensäureentwicklung, welche bei 90° und darüber in vollem Gange ist. In die Vorlage destillirt wässrige Ameisensäure über, die in der Regel durch etwas Oxalsäure verunreinigt ist, welche durch die entweichende Kohlensäure mechanisch mitgerissen wurde. Wenn die Kohlensäureentwicklung nachlässt, mässige man das Erhitzen etwas dadurch, dass man einen Theil des Sandes von der Retorte entfernt, um einer Bildung von Akrolein und Allylalkohol vorzubeugen. Zu dem Destillationsrückstand kann man aufs Neue 150 g Oxalsäure zufügen und ebenso wie vorher verfahren. Diesen Zusatz von Oxalsäure kann man noch mehrmals wiederholen, ja den Destillationsrückstand schliesslich aufbewahren, um ihn bei einer späteren Darstellung an Stelle des Glycerins wieder zu benutzen. Das Destillat enthält neben etwas Oxalsäure etwa 50–54 Proc. Ameisensäure. Man reinigt es durch nochmalige Destillation und bringt es alsdann auf das vorgeschriebene spez. Gewicht.

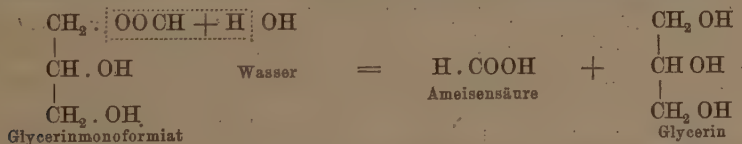
Der Vorgang bei dieser Darstellung ist folgender: Unter der Einwirkung des Glycerins spaltet sich die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure



Die Kohlensäure entweicht, wie man an der Gasentwicklung sieht, die entstandene Ameisensäure aber verbindet sich mit dem vorhandenen Glycerin zu Ameisensäure-Glycerinäther (Glycerinmonoformiat)

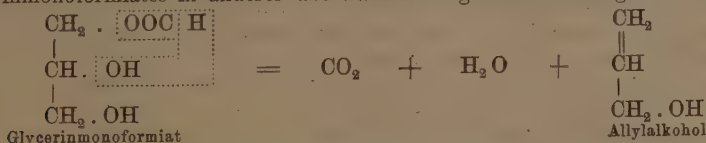


Der entstandene Ameisensäure-Glycerinäther aber wird von dem gebildeten Wasser sofort wieder in Ameisensäure, welche abdestillirt, und in Glycerin zerlegt, welches auf eine neue Menge Oxalsäure einwirkt, aus dieser Ameisensäure bildet, sich mit letzterer wieder zu Glycerinmonoformiat verbindet, welches durch das entstandene Wasser



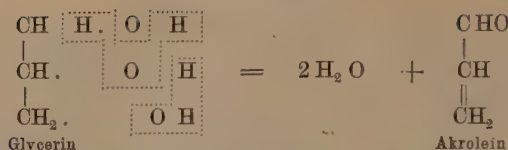
wiederum in Ameisensäure und in Glycerin zerlegt wird. In dieser Weise schreitet der Process kontinuierlich fort.

Als Nebenreaktion kann die Bildung von Allylalkohol stattfinden, wenn nämlich (bei zu hoher Temperatur oder bei Mangel an Oxalsäure) die Spaltung des Glycerinmonoformiates in anderer und zwar in folgender Richtung vor sich geht:



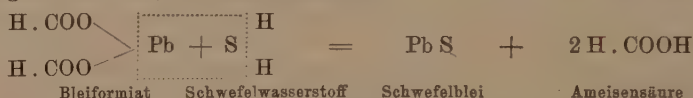
Andererseits aber kann auch durch Ueberhitzung des Glycerins ein Zerfall des letzteren zu Akrolein erfolgen:





Der in der Retorte hinterbleibende Rückstand besteht aus Glycerinmonoformiat. Will man die in diesem gebundene Ameisensäure gewinnen, so setzt man Wasser hinzu, destillirt ab und wiederholt den Wasserzusatz so oft, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt.

Um aus einer wässerigen Lösung der Ameisensäure die wasserfreie Ameisensäure zu gewinnen, sättigt man die Lösung mit Bleikarbonat, scheidet das gut krystallisirende und in kaltem Wasser ziemlich schwerlösliche Bleiformiat ab, und zersetzt es, nachdem es getrocknet ist, durch Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgase im Oelbade bei 130°. Schwefelblei bleibt zurück und wasserfreie Ameisensäure geht über. Um sie von absorbirtem Schwefelwasserstoff zu befreien, wird sie über trockenem Bleiformiat digerirt und dann nochmals rektifizirt



**Eigenschaften** der reinen Ameisensäure. Diese bildet eine farblose, völlig flüchtige, schwach rauchende, bei 0° krystallinisch erstarrende, dann wieder bei + 8,5° schmelzende, stechend riechende, saure Flüssigkeit, mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar, von 1,2256 spez. Gewicht bei 15°. Ihr Siedepunkt liegt bei 99°, die Dämpfe der Ameisensäure sind ebenso wie die der Essigsäure brennbar. Bei 107° destillirt eine etwa 72 Proc. Ameisensäure und 28 Proc. Wasser enthaltende Säure, welche vielleicht Orthoameisensäure  $\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})_3$ , jedenfalls ein Hydrat der Ameisensäure  $\text{H} \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist. Auf die Haut gebracht, erzeugt die wasserfreie Ameisensäure Blasen.

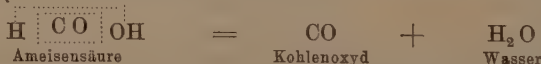
Wie aus der Formel  $\text{H} \cdot \text{COOH}$  für die Ameisensäure hervorgeht, enthält die letztere nur eine Carboxylgruppe. Sie ist daher auch eine einbasische Säure. Ihre Salze heissen „Formiate“ und entstehen analog denen der Essigsäure z. Th. durch Auflösen der entsprechenden Basen in Ameisensäure z. B. das  $\text{NH}_4$ -, Na-, Pb-Salz, z. Th. auch durch doppelte Umsetzung z. B. das Silbersalz. Die ameisen-sauren Salze sind in Wasser sämmtlich (ziemlich leicht) löslich. Viele von ihnen lösen sich auch in Weingeist. Doch sind Bleiformiat und Magnesiumformiat in Weingeist unlöslich; sie unterscheiden sich hierdurch von dem Bleiacetat und dem Magnesiumacetat.

Ebenso bildet die Ameisensäure mit Alkoholen Ameisensäure-Aether z. B. ameisen-sauren Methyläther. Dieselben entstehen ähnlich den Aethern der Essigsäure aus ameisen-sauren Salzen, Schwefelsäure und den betreffenden Alkoholen z. B.



Ameisensäure-Aether finden besonders zur Herstellung von künstlichen „Rumessenzen“ Verwendung.

Eine weitere Betrachtung der Formel der Ameisensäure zeigt ferner, dass die Ameisensäure — übereinstimmend mit der angegebenen Synthese — eigentlich nur aus Kohlenoxyd und Wasser besteht:

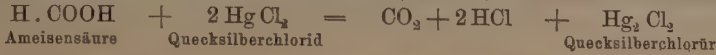


In diese Bestandtheile wieder zu zerfallen, hat die Ameisensäure eine ganz besondere Neigung, und da das dabei auftretende Kohlenoxyd CO ein

Reduktionsmittel ist, welches Sauerstoff raubt, um in  $\text{CO}_2$  überzugehen, so erklären sich aus diesem Zerfall die Eigenschaften der Ameisensäure als die eines Reduktionsmittels.

Sie holt sich den Sauerstoff bei allen Substanzen, welche ihn leicht abgeben. Dahin gehören die Oxyde der edlen Metalle und die viel Sauerstoff enthaltenden Superoxyde der nicht edlen Metalle. Die Reduktionswirkungen der Ameisensäure zeigen sich in folgenden Erscheinungen:

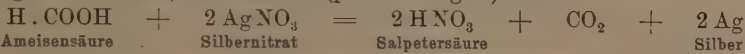
Erwärmt man die wässrige Lösung der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid, so erfolgt Ausscheidung von Quecksilberchlorür (Calomel) als weisser Niederschlag.



Erwärmt man wässrige Ameisensäure mit Quecksilberoxyd, so wird dieses zu metallischem Quecksilber reducirt



Erwärmt man wässrige Ameisensäure mit Silbernitratlösung, so erfolgt Ausscheidung von dunklem, metallischem (pulverförmigem) Silber.



Konzentrierte Schwefelsäure spaltet die Ameisensäure in Kohlenoxyd und in Wasser.

**Eigenschaften** der officinellen Ameisensäure. Officinell ist nicht die eben beschriebene wasserfreie Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , sondern eine wässrige Auflösung derselben, in welcher etwa 25 Proc.  $\text{CH}_2\text{O}_2$  enthalten sind. Dieselbe bildet eine klare farblose, stechend riechende, völlig flüchtige, sehr saure Flüssigkeit von 1,060—1,063 spez. Gewicht, was einem Gehalte von 24,5—26 Proc. Ameisensäure entspricht. Im Uebrigen besitzt sie alle die für die wasserfreie Ameisensäure als charakteristisch angegebenen Eigenschaften.

### Tabelle

über den Gehalt der wässrigen Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (15° C.)

Proc.	Spez. Gewicht	Proc.	Spez. Gewicht	Proc.	Spez. Gewicht	Proc.	Spez. Gewicht	Proc.	Spez. Gewicht
40	1,1004	33,5	1,0806	27,5	1,0660	21,5	1,0536	15,5	1,0379
39,0	1,0968	33	1,0792	27	1,0650	21	1,0524	15	1,0366
38,5	1,0951	32,5	1,0777	26,5	1,0640	20,5	1,0512	14,5	1,0354
38	1,0934	32	1,0764	26	1,0630	20	1,0500	14	1,0342
37,5	1,0918	31,5	1,0750	25,5	1,0622	19,5	1,0485	13,5	1,0331
37	1,0902	31	1,0736	25	1,0612	19	1,0471	13	1,0319
36,5	1,0886	30,5	1,0723	24,5	1,0602	18,5	1,0458	12,5	1,0308
36	1,0871	30	1,0710	24	1,0592	18	1,0445	12	1,0297
35,5	1,0856	29,5	1,0699	23,5	1,0581	17,5	1,0432	11,5	1,0286
35	1,0849	29	1,0689	23	1,0570	17	1,0419	11	1,0275
34,5	1,0833	28,5	1,0679	22,5	1,0560	16,5	1,0406	10,5	1,0264
34	1,0820	28	1,0670	22	1,0548	16	1,0392	10	1,0253

**Prüfung.** Als Identitätsreaktionen führt das Arzneibuch folgende an: 1) Mit Bleiessig vermischt, giebt Ameisensäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Wenn man nach diesem Wortlaut die unverdünnte 25procentige Ameisensäure mit Bleiessig versetzt, so erhält man nicht nur einen Niederschlag, sondern der Gefässinhalt erstarrt zu einem Krystallmagma. Man kann das Probirglas umkehren, ohne dass etwas ausfliesst. Der entstandene weisse Niederschlag von Bleiformiat besteht, wie man bei 100facher Vergrösserung erkennen kann, aus langen farblosen Nadeln. Er löst sich in siedendem Wasser

leicht auf und krystallisirt daraus wieder in glänzenden, weissen Krystallen. In Alkohol dagegen ist er unlöslich. 2) Verdünnt man 1 g Ameisensäure mit 5 g Wasser und setzt bei gewöhnlicher Temperatur so viel gelbes Quecksilberoxyd hinzu, bis ein Theil desselben auch nach wiederholtem Durchschütteln ungelöst bleibt und filtrirt nun ab, so enthält das Filtrat Mercuriformiat  $\text{Hg}(\text{HCOO})_2$ . Erhitzt man jetzt ganz schwach über einer sehr kleinen Flamme und kühlt ab, sobald an irgend einem Theile der Flüssigkeit eine feste Ausscheidung sich bemerkbar macht, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei weisser glänzender Blättchen von Mercuroformiat  $\text{Hg}_2(\text{HCOO})_2$ . Setzt man das Erhitzen fort, so beginnt Kohlensäure zu entweichen und metallisches Quecksilber scheidet sich als graues Pulver ab, das sich schliesslich zu glänzenden Quecksilberkugeln vereinigt.

Die Prüfung auf Reinheit berücksichtigt die völlige Flüchtigkeit, ferner Feststellung des Gehaltes an Ameisensäure, Verunreinigung durch Akrolein oder Allylalkohol, durch Salzsäure, Oxalsäure, Metalle und Essigsäure.

1) Die Ameisensäure sei völlig flüchtig. Man verdunste auf einem blanken Uhrglase 5–10 Tropfen der Ameisensäure bei ganz gelinder Wärme; es darf weder ein mit dem blossen Auge, noch bei 100facher Vergrösserung sichtbarer Rückstand sich zeigen. (Derselbe könnte aus Oxalsäure oder unorganischen Salzen bestehen.) — 2) Mit Kalilauge neutralisirte Ameisensäure zeige keinen stechenden oder brenzlichen Geruch. Diese Prüfung wird sich am besten mit der zur Gehaltsbestimmung titrimetrisch neutralisirten Ameisensäure ausführen lassen. Während ameisen-saure Salze auch beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung keinen Geruch verbreiten, machen sich Akrolein und Allylalkohol durch einen zu Thränen reizenden, und empyreumatische Stoffe durch einen brenzlichen Geruch bemerkbar. Um Täuschungen zu vermeiden, beobachtet man zweckmässig eine etwas alkalische, keinesfalls aber eine noch saure Lösung. — 3) Die mit 5 Th. Wasser verdünnte Säure werde weder durch Silbernitratlösung (weisse Trübung zeigt Chlor an; die Beobachtung ist sofort zu machen, da beim Stehen, schneller beim Erwärmen, sich metallisches Silber abscheidet), noch 4) nach dem Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit durch Calciumchloridlösung (weisser Niederschlag = Oxalsaurer Kalk. Die Beobachtung ist auch hier sofort anzustellen; denn da meist wohl ein Ueberschuss von Ammoniak verwendet werden wird, so könnte Trübung durch Bildung von Calciumcarbonat in Folge Aufnahme von Luftkohlensäure erfolgen), noch auch 5) durch Schwefelwasserstoffwasser verändert (Dunkelfärbung zeigt Metalle z. B. Blei, Kupfer an). 6) Zur Prüfung auf Essigsäure verdünnt man in einem nicht zu engen Probirrohre 1 ccm Ameisensäure mit 5 ccm Wasser, fügt 1,5 g gelbes Quecksilberoxyd hinzu und stellt das Probirrohr in ein mit warmem Wasser theilweise gefülltes Becherglas ein, welches man auf ein Wasserbad setzt. Nach der schon angegebenen Gleichung  $\text{HgO} + \text{HCOOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{Hg}$  wird das Quecksilberoxyd unter Kohlensäureentwicklung völlig reducirt. Wenn die Gasentwicklung beendigt ist, muss auch alle Ameisensäure zerstört sein und die über dem Quecksilberniederschlage stehende Flüssigkeit muss neutral sein. Wäre jedoch in der Ameisensäure Essigsäure vorhanden gewesen, so würde sich aus dieser Mercuriacetat gebildet haben, welches beim Erwärmen nicht zerlegt wird, und da Mercuriacetat sauer reagirt, so würde sich dasselbe durch die saure Reaktion der Flüssigkeit verrathen. 7) 5 ccm Ameisensäure sollen 28–29 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man bringt 5 ccm Ameisensäure von 15° C. in ein Kölbchen, setzt 4–5 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titirt nun mit Normal-Kalilauge bis zur 2–3 Minuten stehenden Rothfärbung. Der Verbrauch von 28–29 ccm entspricht einem Gehalte an Ameisensäure von 24,3–25,2 Proc., was übrigens mit der oben gegebenen Gehaltstabelle nur annähernd, aber genügend übereinstimmt.

**Aufbewahrung.** Die Ameisensäure wird in mit Glasstopfen dicht geschlossener Flasche mit Deckkapsel aufbewahrt. Zu bedauern ist, dass die-



selbe ihren Ort nicht unter den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimitteln gefunden hat.

**Wirkung und Anwendung.** Ameisensäure besitzt, wie uns die Bienen von der Honigbereitung her lehren, antiseptische Eigenschaften, doch sind diese therapeutisch noch nicht ausgenützt.

Innerlich wird sie kaum gegeben, erzeugt übrigens heftige Magenentzündungen, Nierenhyperämie, Hämaturie (d. i. Blutharnen). Aeusserlich im unverdünnten Zustande auf die Haut gebracht, erzeugt sie heftiges Brennen, Blasenbildung.

Sie dient ausschliesslich zur Herstellung des *Spiritus formicarum*, dessen Bereitung aus Waldameisen aufgegeben ist, um diese nützlichen Thiere nicht völlig auszurotten, um so mehr, als die künstlich gewonnene Ameisensäure die nämliche Wirkung hat als die von den Ameisen produzierte, natürliche.

## Acidum hydrobromicum.

**Bromwasserstoffsäure. Wasserstoffbromid. Hydrobromsäure. Acide bromhydrique dissous. Bromhydric acid.**

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,208 spez. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Bromwasserstoff enthaltend. Sie röthet blaues Lackmuspapier. Mit Chlorwasser versetzt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, färbt sie letzteres braungelb. Mit Silbernitratlösung giebt sie einen gelblichweissen, in Ammoniakflüssigkeit wenig löslichen Niederschlag.

Mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, werde Bromwasserstoffsäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung verändert. Mit ihrer gleichen Raummenge Chloroform geschüttelt, färbe sie dieses weder gelb, noch nach vorherigem Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung violett.

10 ccm einer Mischung der Bromwasserstoffsäure mit Wasser (3 g = 100 ccm) dürfen, nach genauer Sättigung mit Ammoniakflüssigkeit und nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 9,3 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Wird 1 ccm Bromwasserstoffsäure mit 1 ccm Salpetersäure zum Kochen erhitzt, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt, so darf die Mischung durch Magnesiumsulfatlösung nicht verändert werden.

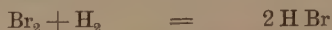
10 ccm der mit Wasser verdünnten Bromwasserstoffsäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden.

5 ccm Bromwasserstoffsäure sollen 18,7 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

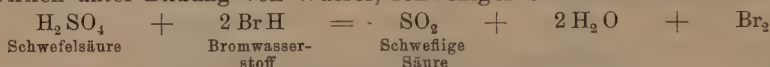
Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Die Bromwasserstoffsäure wurde 1828 von Balard durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorbromür zuerst dargestellt und von diesem, sowie zahlreichen anderen Forschern, unter anderen von Löwig, näher untersucht. Insbesondere wurde im Verlaufe der Jahre eine erhebliche Anzahl von Darstellungsvorschriften ausgearbeitet.

**Chemie.** Brom und Wasserstoff vereinigen sich miteinander nicht schon — wie das Chlor mit dem Wasserstoff — unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, vielmehr tritt die Vereinigung beider Elemente erst bei Rothglühhitze oder bei Gegenwart von Platinschwamm ein.



Ebenso gelingt es nicht, reinen Bromwasserstoff durch Erhitzen eines Bromides (z. B. Bromkalium) mit concentrirter Schwefelsäure zu gewinnen, da hierbei der in Freiheit gesetzte Bromwasserstoff auf einen Theil der Schwefelsäure reducirend wirkt, so dass Bromwasserstoff und Schwefelsäure auf einander einwirken unter Bildung von Wasser, schwefliger Säure und Brom:



Dagegen gelingt es, durch Anwendung einer mit Wasser verdünnten Schwefelsäure eine von Brom und schwefliger Säure freie Bromwasserstoffsäure zu erhalten. Als zweckmässige Verhältnisse werden empfohlen:

100 Th. grobgepulvertes Kaliumbromid und 150 ccm Schwefelsäure von 1,41 spez. Gewicht (Feit und Kubierschky).

Ferner kann die Schwefelsäure auch durch Phosphorsäure ersetzt werden; in diesem Falle also destillirt man 100 Th. Kaliumbromid mit 400 Th. Phosphorsäure.

Bei den in der Litteratur angegebenen Darstellungsmethoden für die Bromwasserstoffsäure ist principiell folgendes zu beachten: Der Chemiker benutzt in der Regel gasförmigen Bromwasserstoff, also die Verbindung  $\text{HBr}$ , während das vom Arzneibuche aufgenommene Präparat eine wässrige Auflösung des Gases ist, welche in 100 Gewichtstheilen = 25 Gewichtstheile Bromwasserstoff enthält.

#### Darstellung. A. von gasförmigem Bromwasserstoff.

1) Durch Zersetzen von Phosphortribromid mittelst Wasser. (Balard.)

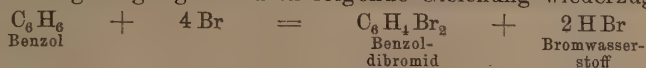


Es ist jedoch nicht erforderlich, fertiges Phosphortribromid anzuwenden, man kann vielmehr Phosphor mit Wasser zusammenbringen und auf eine solche Mischung Brom einwirken lassen. In diesem Falle wendet man auch nicht gelben Phosphor, sondern rothen Phosphor an, weil mit diesem die Reaktion weniger gefährlich verläuft.

2) Aus amorphem Phosphor, Brom und Wasser. In ein mit einem Kugeltrichter *B* versehenes Kölbchen *A* (Fig. 19) bringt man 1 Th. amorphen Phosphor sowie 2 Th. Wasser. Den Kugeltrichter beschickt man mit 10 Th. Brom und lässt dieses nun langsam tropfenweise in den Kolben einfließen. Jeder einfallende Tropfen Brom verursacht im Anfang eine von Lichterscheinung begleitete Verpuffung. Sobald erst eine gewisse Menge Bromwasserstoff gebildet ist, löst sich das weiter zufließende Brom ruhig auf und Bromwasserstoff entweicht. Man leitet diesen, um Bromdämpfe zurückzuhalten, durch eine mit feuchten Glasscherben und gelbem Phosphor gefüllte U-Röhre *C* und kann den so gereinigten Bromwasserstoff über Quecksilber auffangen, natürlich auch in Wasser einleiten.

3) Durch Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe. In ein Zersetzungskölbchen, wie es Fig. 19 darstellt, bringt man 100 g Benzol (nicht

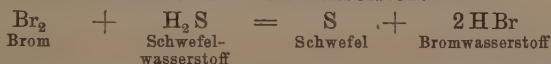
Benzin), sowie einige Gramme wasserfreies Ferrobromid<sup>1)</sup> ( $\text{FeBr}_2$ ) und lässt aus dem Kugeltrichter allmählich 135 ccm Brom zutropfen. Wegen der starken Erhitzung des Gemisches stellt man den Kolben während der ersten Hälfte des Verfahrens in kaltes Wasser. Das entwickelte Gas leitet man, um mitgerissenes Benzol zurückzuhalten, über wasserfreies Ferribromid,  $\text{FeBr}_3$ , und um beigemengtes Brom zu absorbiren, durch ein mit Anthracen beschicktes Röhrchen. — Der Darstellungsvorgang ist durch folgende Gleichung wiederzugeben:



Von den hier beschriebenen Verfahren sind 1 und 2 für das pharmaceutische Laboratorium überhaupt nicht und No. 3 nur dann zu empfehlen, wenn man für das als Nebenprodukt auftretende Benzoldibromid geeignete Verwendung hat.

### B. von wässerigen Lösungen des Bromwasserstoffs.

1) Man leitet in Bromwasser Schwefelwasserstoff.



Sobald Entfärbung eingetreten ist, fügt man neue Mengen Brom hinzu und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff fort u. s. w. Schliesslich filtrirt man

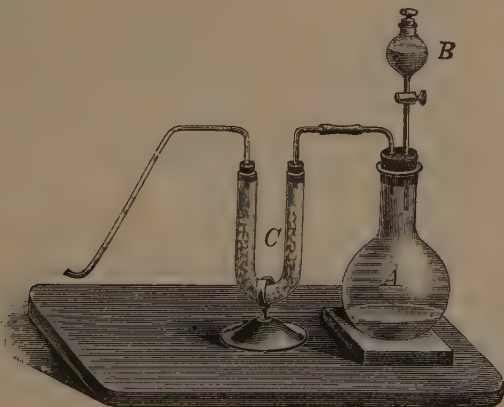
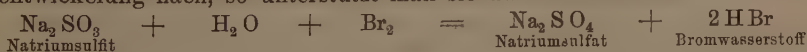


Fig. 19.

den ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt die Säure aus einem Kolben oder aus einer Retorte.

Dieses Verfahren ist schon deshalb nicht zu empfehlen, weil man zu seiner Ausführung grosser Mengen von Schwefelwasserstoff bedarf.

2. Durch Einwirkung von Brom auf Natriumsulfit: Man übergiesst in einem Kolben 10 Th. kryst. Natriumsulfit<sup>2)</sup> mit 1 Th. Wasser und lässt 3 Th. Brom zufließen. Es entweicht Bromwasserstoff, den man in wenig Wasser wäscht und in etwa 12 Th. Wasser auffängt. Diese Lösung bringt man durch Verdünnen mit Wasser auf das richtige spez. Gewicht. Lässt die Bromwasserstoffentwicklung nach, so unterstützt man sie durch Erwärmen.



Diese Methode ist zu empfehlen, falls es sich um Darstellung nicht zu grosser Mengen handelt.

<sup>1)</sup> Wirkt als Bromüberträger.

<sup>2)</sup> Oder auch 10 Th. Natriumthiosulfat.



3. Durch Zersetzen von Baryumbromid mit Schwefelsäure: Man löst 50 Th. krystall. Baryumbromid ( $\text{Ba Br}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ) in 100 Th. Wasser und versetzt diese Lösung unter kräftigem Umrühren mit einer Mischung aus 15 Th. konc. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und mit 30 Th. Wasser gewaschen. Die gesammelten und gemischten Filtrate destillirt man aus einem Kolben oder einer Retorte. Bis  $120^\circ$  destillirt eine sehr dünne, oberhalb  $120^\circ$  eine konzentrirtere Säure.



Diese Methode ist zur Darstellung als Uebungspräparat zu empfehlen.

Die Technik gewinnt grosse Mengen Bromwasserstoff als Nebenprodukt bei Bromirungen. Das Gas wird in Wasser geleitet, und die Säure entweder durch Destillation gereinigt oder nach B 3 hergestellt. — Im übrigen ist die Darstellung grösserer Mengen Bromwasserstoff im pharmaceutischen Laboratorium, vom Geldpunkte betrachtet, nicht lohnend.

**Eigenschaften.** A. des wasserfreien Bromwasserstoffs. Dieser ist ein farbloses, wie Chlorwasserstoff riechendes Gas, welches an der Luft schwere weisse Nebel von wässriger Säure bildet. Nach Faraday verdichtet es sich bei  $-73^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei  $-87^\circ$  zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Von Wasser wird das Gas unter bedeutender Wärmeentwicklung und mit grosser Heftigkeit absorbt, so dass beim Einleiten des Gases in Wasser besondere, das Zurücksteigen der Flüssigkeit verhindernde Vorrichtungen getroffen werden müssen. Das specifische Gewicht des Gases ist  $= 2,79703$ , 1 Liter wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm Barometerstand  $= 3,6167$  g.

B. der wässrigen Bromwasserstoffsäure. Das Präparat des Arzneibuches ist eine wässrige Auflösung von Bromwasserstoff, welche in 100 Gewichtstheilen  $= 25$  Gewichtstheile HBr enthält.

Sie bildet in reinem Zustande eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von saurem — der Salzsäure, ähnlichem — Geruch und selbst in grosser Verdünnung stark saurem Geschmack und röthet den blauen Lackmusfarbstoff. Nähert man ihr einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab, so erfolgt Bildung dichter weisser Nebel, welche aus Ammoniumbromid  $\text{NH}_4 \text{Br}$  bestehen. Das spez. Gewicht der Säure bei  $15^\circ \text{C}$ . ist  $= 1,208$ , entsprechend einem Gehalt von 25 Proc. HBr. Beim Erhitzen verdampft die Säure, wenn sie völlig rein ist, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Verdampft man grössere Mengen, so erhält man in der Regel Spuren eines Rückstandes, welcher aus Kieselsäure und Alkalien besteht, und zwar entstammen diese Substanzen dem Glase der Aufbewahrungsgefässe.

Interessantes Verhalten zeigen wässrige Lösungen der Bromwasserstoffsäure beim Erhitzen. Werden nämlich verhältnissmässig schwache Lösungen von Bromwasserstoff erhitzt, so entweicht zunächst (bei  $100^\circ$ ) vorwiegend Wasser, mit nur wenig Bromwasserstoff. Allmählich steigt die Siedetemperatur, bis bei etwa  $127^\circ$  unter 760 mm Druck konstant eine Säure übergeht, welche etwa 47,5 Proc. Bromwasserstoff enthält. Erhitzt man umgekehrt eine konzentrirtere Bromwasserstoffsäure (die konzentrirteste, bei  $0^\circ$  gesättigte, hat das spez. Gewicht 1,78, enthält, der Formel  $\text{H Br} \cdot \text{H}_2 \text{O}$  entsprechend, 82,02 Proc. HBr und siedet bei  $0^\circ$ ), so entweicht zunächst gasförmiger Bromwasserstoff neben wenig Wasser, bis die rückständige Säure noch etwa 47,5 Proc. HBr. enthält. Als dann destillirt eine Säure dieser Zusammensetzung über. Es ist daraus der Schluss zu ziehen, dass die Bromwasserstoffsäure ein in der Hitze beständiges Hydrat bildet, und zwar hat dieses, entsprechend dem Gehalte von rund 47,5 Proc. Br H, die Zusammensetzung  $\text{H Br} \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$ .

An der Luft bleibt die Bromwasserstoffsäure auch in nicht ganz gefüllten Flaschen längere Zeit ungefärbt, wenn man die Einwirkung des direkten Sonnen-

lichtes verhindert. Durch Einfluss von Luft und direktem Sonnenlichte dagegen tritt nach der Gleichung



Abspaltung von Brom und damit gelbe bis braune Färbung ein<sup>1)</sup>. In gleicher Weise wirken stark oxydierende Mittel, z. B. Chlor, Salpetersäure, Braunstein, Bleisuperoxyd, während Eisenchlorid keine Färbung verursacht. Besonders zur Gelbfärbung neigt Bromwasserstoffsäure, welche, wenn auch nur geringe Mengen, Jodwasserstoffsäure enthält.

Von Reaktionen für die Bromwasserstoffsäure wären folgende anzuführen:

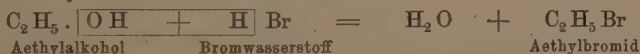
1) Erwärmt man Bromwasserstoffsäure mit ein wenig Braunstein oder konc. Salpetersäure oder Chlorwasser (Chlorkalk), so färbt sie sich braungelb und verbreitet den Geruch nach Brom. Letzteres wird beim Schütteln von Chloroform mit braunrother Färbung aufgenommen, färbt Stärkelösung orange und entfärbt angefeuchtetes (blaues oder rothes) Lackmuspapier.

2) Mit Silbernitratlösung giebt Bromwasserstoffsäure einen gelblichweissen, käsigen Niederschlag von Silberbromid,  $\text{AgBr}$ . Dieser ist in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit ziemlich schwer löslich, jedenfalls erheblich schwerer löslich als das in Ammoniakflüssigkeit leicht lösliche Silberchlorid.

In chemischer Hinsicht besitzt die Bromwasserstoffsäure die Eigenschaften einer Säure, d. h. sie bildet mit einer Anzahl von Metallen, Metalloxyden und Metallhydroxyden Salze. Daneben aber besitzt der wasserfreie Bromwasserstoff noch in schwachem Masse reducirende Eigenschaften. Unter „Darstellung“ wurde S. 90 bereits darauf hingewiesen, dass Bromwasserstoff unter Umständen Schwefelsäure zu schwefliger Säure zu reduciren vermöge.

Die Salze der Bromwasserstoffsäure heissen „Bromide“, und zwar sind sie der Mehrzahl nach normale Salze der Formel  $\text{MBr}$ , wenn M ein einwerthiges Metallatom bedeutet. Saure Salze bildet die Bromwasserstoffsäure im Allgemeinen nicht, wohl aber basische Salze vom Typus  $\text{MBr} \cdot \text{M} \cdot \text{OH}$ , welche den basischen Chloriden völlig analog zusammengesetzt sind.

Ausserdem vereinigt sie sich mit Alkoholen zu Estern (Säureäthern), z. B. entsteht aus Aethylalkohol und Bromwasserstoff



der als „Aethylbromid“ bekannte Ester der Bromwasserstoffsäure, welchen das Arzneibuch als „Aether bromatus“ aufgenommen hat.

Gehalt der Bromwasserstoffsäure bei 15° C. nach J. Biel.

Proc.	Spec. Gewicht	Proc.	Spez. Gewicht	Proc.	Spez. Gewicht	Proc.	Spez. Gewicht
1	1,0082	13	1,102	25	1,209	37	1,338
2	1,0155	14	1,110	26	1,219	38	1,350
3	1,0230	15	1,119	27	1,229	39	1,362
4	1,0305	16	1,127	28	1,239	40	1,375
5	1,038	17	1,136	29	1,249	41	1,388
6	1,046	18	1,145	30	1,260	42	1,401
7	1,053	19	1,154	31	1,270	43	1,415
8	1,061	20	1,163	32	1,281	44	1,429
9	1,069	21	1,172	33	1,292	45	1,444
10	1,077	22	1,181	34	1,303	46	1,459
11	1,085	23	1,190	35	1,314	47	1,474
12	1,093	24	1,200	36	1,326	48	1,490

<sup>1)</sup> Auf dieser Thatsache beruht der Umstand, dass Stopfen und Hals der Bromwasserstoffsäure-Gefässe häufig durch freies Brom braun gefärbt sind.

**Prüfung.** 1) Bromwasserstoffsäure sei farblos, in der Wärme völlig flüchtig. Gelbe Färbung würde wahrscheinlich durch freies Brom (Jod oder Eisen) verursacht sein, auf welches noch im Folgenden zu prüfen sein wird. Eine Färbung kann aber auch bedingt werden dadurch, dass Korktheilchen oder andere ähnliche Substanzen in die Säure gelangen. Die völlige Flüchtigkeit wird festgestellt, indem man etwa 10 ccm der Säure in einem blanken Schälchen aus Glas oder Platin auf dem Wasserbade verdampft. Es darf kein erheblicherer als ein hauchartiger Rückstand hinterbleiben, anderenfalls wäre die Säure zu beanstanden und die Natur des nicht flüchtigen Rückstandes näher festzustellen. Da die Säure Ammoniak aus der Luft anzieht, so kann ein Verdampfungsrückstand möglicherweise auch aus Ammoniumbromid bestehen. Deshalb muss man vor dem Ausgießen der Säure aus dem Standgefäß den Hals des letzteren sorgfältig abwischen. Besteht der Verdampfungsrückstand aus Ammoniumbromid, so verflüchtigt er sich beim Glühen.

2) Das spezifische Gewicht bei 15° sei = 1,208, entsprechend einem Gehalte von 25 Proc. HBr. Die Bestimmung des spez. Gewichtes liefert in Verbindung mit der maassanalytischen Bestimmung des Säuregehaltes bez. der völligen Flüchtigkeit die Gewähr für den richtigen Gehalt und die Reinheit der Bromwasserstoffsäure.

3) Man verdünne 4 ccm Bromwasserstoffsäure mit 20 ccm Wasser und vertheile die Mischung in zwei Probirgläser. Den Inhalt des einen versetze man mit 10 bis 20 ccm Schwefelwasserstoffwasser: ein Niederschlag würde Schwermetalle anzeigen, und zwar würde sein das Sulfid des Silbers (letzteres wird zur Beseitigung von freiem Brom bisweilen angewendet) schwarz, von Zinn, welches bisweilen zur Entarsenirung der Säure dient, gelb bis braun. Zu dem Inhalt des anderen setze man einige Tropfen Baryumnitratlösung und erwärme zum Aufkochen: Es darf auch nach 2 bis 3 Minuten kein weisser Niederschlag von Baryumsulfat entstehen. Die Schwefelsäure kommt entweder als solche bei der Bereitung (Methode B. 3.) oder als schweflige Säure (Methode B. 2.) zur Verwendung.

4) Schüttelt man 5 ccm der unverdünnten Bromwasserstoffsäure mit 5 ccm Chloroform, so färbe sich dieses nicht gelb, sonst wäre freies Brom zugegen; übrigens wird die Prüfung von jeder wirklich farblosen Säure ohne weiteres gehalten werden. Auch trete keine Violettfärbung des Chloroform ein, wenn man zu der Mischung der Bromwasserstoffsäure mit dem Chloroform noch einen Tropfen Eisenchloridlösung zufügt und wieder umschüttelt. Die Violettfärbung würde durch freies Jod bedingt werden. Ist dieses schon im freien Zustande in der Säure vorhanden, so färbt sich das Chloroform schon beim Schütteln mit der Säure allein violett. Ist es als Jodwasserstoffsäure anwesend, so erfolgt die Färbung erst nach Zusatz von Eisenchlorid. Ueber das Verhalten von Bromwasserstoff zu Ferrichlorid vergl. S. 93. Man beachte jedoch, dass das in der Flüssigkeit entstandene Ferribromid,  $\text{FeBr}_3$ , rothbraun gefärbt und zunächst im Chloroform vertheilt ist. Deshalb muss man, um sich vor falschen Beobachtungen zu schützen, die Chloroformschicht auch genügend absetzen lassen.

5) Man wägt in ein 100 ccm-Kölbchen 3 g Bromwasserstoffsäure genau ab, füllt mit Wasser bis 100 ccm auf und schüttelt gut durch. In dieser Lösung soll nun durch Titration mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator der Halogengehalt bestimmt werden. Da diese Bestimmung aber nur in neutraler Lösung ausführbar ist, so muss die Neutralisation vorausgehen. Zu diesem Zwecke stellt man sich durch Auffüllen von 17 g Ammoniakflüssigkeit zu 1 Liter zunächst eine  $\frac{1}{10}$  normale Ammoniakflüssigkeit her. Dann bringt man in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen 10 ccm der wie oben beschrieben (3 g:100 ccm) verdünnten Säure, fügt 3 bis 4 Tropfen Methylorange hinzu und lässt von der  $\frac{1}{10}$ -Ammoniakflüssigkeit unter Umschwenken hinzulaufen, bis die Lösung nelkenroth gefärbt ist. Nehmen wir an, wir arbeiteten wirklich mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniak, so wären hierzu 9,3 ccm erforderlich, denn



$$\begin{array}{ccc} \text{HBr} : \text{NH}_3 = 0,075 : x & & x = 0,01574 \\ 81 & 17 & \end{array}$$

d. h. 81 Th. HBr sättigen 17 Th.  $\text{NH}_3$ . Die von uns angewendeten 10 ccm der (3 g:100 ccm) verdünnten Säure enthalten 0,075 g HBr und diese brauchen zur Neutralisation 0,01574 g  $\text{NH}_3$ , welche in 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniak enthalten sind.

Trifft das zu, so bringen wir eine weitere Menge von 10 ccm der (3 g:100 ccm) verdünnten Säure in ein anderes Kölbchen und lassen hierzu 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniak zufließen. Richtiges Arbeiten und richtige Maassgefässe vorausgesetzt, haben wir alsdann eine neutrale Lösung von Ammoniumbromid. (Würde zur Neutralisation eine andere Anzahl von ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniak als erforderlich gefunden, z. B. 9,1 oder 9,5 ccm, so ist stets die gefundene Menge zuzusetzen.)

Zu der wie vorstehend beschrieben neutralisirten Säure bringt man nun 3 bis 4 Tropfen Kaliumchromatlösung und lässt unter Umschwenken tropfenweise  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung einfließen. Jeder einfallende Tropfen erzeugt einen weissen Niederschlag mit rother Zone, die aber beim Umschütteln wieder verschwindet. Der Versuch ist beendet, wenn ein Tropfen eine bestehenbleibende Rothfärbung des Niederschlages verursacht hat. Hierzu sollen 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung erforderlich sein.

Die Berechnung ist folgende: Wir hatten 3 g Acidum hydrobromicum zu 100 ccm aufgefüllt. Folglich enthalten 10 ccm der Mischung = 0,3 g Acidum hydrobromicum. Da dieses aber nur 25procentig ist, so enthalten 0,3 g Acidum hydrobromicum (0,3:4) = 0,075 g wasserfreien Bromwasserstoff, HBr.

Die Umsetzung zwischen Bromwasserstoff und Silbernitrat geht weiterhin nach folgender Gleichung vor sich:



Wir müssen nun feststellen, wie viel Silbernitrat die in Arbeit genommenen 0,075 g HBr zur Umsetzung gebrauchen:

$$81 : 170 = 0,075 : x \quad x = 0,1574 \text{ g AgNO}_3$$

Je 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung enthält = 0,0170 g  $\text{AgNO}_3$ . Nach der Gleichung 0,1574:0,0170 ist also diese Menge (von 0,1574 g  $\text{AgNO}_3$ ) in 9,26 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung enthalten. Das Arzneibuch verlangt, dass nicht mehr als 9,3 ccm gebraucht werden sollen. Diese Prüfung richtet sich gegen einen (zufälligen oder beabsichtigten) Gehalt an Chlorwasserstoffsäure. Bei der Aehnlichkeit beider Säuren wäre es möglich, dass die Bromwasserstoffsäure grössere oder geringere Mengen Salzsäure enthielte, ohne dass dies dem Präparat ohne Weiteres anzusehen wäre. Stimmt aber das spezifische Gewicht und der vorgeschriebene Verbrauch von  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung, so ist die Gegenwart von Salzsäure ausgeschlossen, denn eine Salzsäure von 1,208 spez. Gewicht würde etwa 44 Proz. Chlorwasserstoff enthalten. 0,3 g einer 44 prozentigen Salzsäure würden aber 36,1 ccm und 0,3 g der 25 prozentigen Salzsäure würden immer noch 20,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung zur Umsetzung erfordern. Enthält also eine in der Wärme völlig flüchtige Bromwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1,208 Salzsäure, so wird sie bei dieser Bestimmung auch erheblich mehr als 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung verbrauchen. Unbedingt nöthig ist es aber, dass die zur Silbertitrirung gelangende Flüssigkeit genau neutralisirt ist, denn die andernfalls im freien Zustande auftretende Salpetersäure



oder das im Ueberschuss vorhandene Ammoniak lösen beide Silberchromat.

6) Man erhitzt 1 ccm Bromwasserstoffsäure mit 1 ccm Salpetersäure zum Kochen und lässt die Flüssigkeit erkalten. Hierauf übersättigt man sie mit

5 ccm Ammoniakflüssigkeit und filtrirt, falls die Lösung nicht ganz klar ist. Alsdann fügt man einige (5—6) Tropfen Magnesiumsulfatlösung hinzu, schüttelt kräftig durch und beobachtet bald und nach 2—3 Stunden, während welcher man das Glas mit einem Stopfen verschliesst, ob sich Krystalle abscheiden oder eine Trübung entsteht. Zeigen sich Krystalle, so beobachtet man unter dem Mikroskop bei 100—200 facher Vergrößerung, ob sie die sog. „Sargdeckelform“ haben. Es muss davon abgerathen werden, die Krystallbildung dadurch beschleunigen zu wollen, dass man die innere Wandung des Glases mit einem Glasstabe reibt. Es wird dadurch häufig Glassubstanz abgerieben, welche zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

Die zu erwartenden sargdeckelförmigen Krystalle sind Ammoniummagnesiumphosphat,  $\text{PO}_4\text{Mg} \cdot \text{NH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Ihr Auftreten weist darauf hin, dass die Bromwasserstoffsäure unter Anwendung von Phosphor gewonnen wurde. Dieser kann in dem Präparat als Phosphorsäure oder als phosphorige Säure zugegen sein. Der Einfachheit wegen lässt das Arzneibuch mit Salpetersäure kochen, so dass auch etwa vorhandene phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt wird. Dass vorgeschrieben ist, lediglich Magnesiumsulfat und nicht auch noch Ammoniumchlorid zuzusetzen, hat seinen Grund darin, dass durch die vorgeschriebene Neutralisation der Bromwasserstoffsäure und der Salpetersäure mittels Ammoniak genügende Mengen Ammoniaksalze in die Flüssigkeit gelangen, um das entstehende Magnesiumhydroxyd in Lösung zu halten.

7) Man verdünnt 1 ccm Bromwasserstoffsäure mit 9 ccm Wasser und fügt 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung hinzu: die Flüssigkeit darf nicht sofort bläulich gefärbt werden, andernfalls ist die Säure durch Ferrisalze verunreinigt. Eine nach längerer Zeit eintretende bläuliche Färbung kann auch durch Zersetzung des Kaliumferrocyanids bedingt sein.

8) 5 ccm Bromwasserstoffsäure sollen 18,7 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Man misst 5 ccm der Säure ab, verdünnt mit 30 ccm Wasser, fügt 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titirt mit Normal-Kalilauge bis zur eben bleibenden Röthung. Nach der Gleichung



erfordern 81 Th. Bromwasserstoff = 56 Th. Kalihydrat zur Sättigung. 5 ccm der officinellen Säure wiegen  $5 \times 1,208 = 6,04$  g. Diese 6,04 g enthalten = 1,51 g wasserfreien Bromwasserstoff. Nach dem Ansatz

$$81 : 56 = 1,51 : x \quad x = 1,044$$

sind zur Sättigung von 1,51 g Bromwasserstoff  $\text{HBr} = 1,044$  g Kalihydrat erforderlich. Da je 1 ccm der Normal-Kalilauge = 0,056 g KOH enthält, so entspricht die Menge von 1,044 g Kalihydrat = 18,64 ccm Normal-Kalilauge. Diese Zahl ist in 18,7 abgerundet worden.

Das Verfahren, die Bromwasserstoffsäure für die acidimetrische Bestimmung abzumessen, ist nicht zu empfehlen. Zweckmässiger hätte man die acidimetrische Bestimmung mit der Silbertitrirung verbinden und vorschreiben sollen: „6 g Bromwasserstoffsäure werden zu 200 ccm aufgefüllt. Von dieser Mischung werden 10 ccm nach der genauen Neutralisation mit Ammoniak etc. mit Silbernitrat und Kaliumchromat tirirt u. s. w. „100 ccm der Mischung sollen „9,25 ccm Normal-Kalilauge sättigen.“

Selbstverständlich wäre es möglich gewesen, auch noch andere Verhältnisse zu wählen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, die Titrirung durch Silbernitrat und die acidimetrische Bestimmung geben mit der Prüfung auf Flüchtigkeit die Gewähr, dass die Bromwasserstoffsäure keine Salzsäure enthält.

**Aufbewahrung.** Wie die Salzsäure, so werde auch die Bromwasserstoffsäure in Glasgefässen mit Glasstopfen aufbewahrt, denn Korkstopfen werden

nach kurzer Zeit zerstört. Da sie durch den Einfluss von Luft und Licht unter Freiwerden von Brom und dadurch bedingter Gelbfärbung,  $2\text{HBr} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ , zersetzt wird, so wähle man Flaschen von braunem Glase und stelle auch diese noch an einem dunklen Orte auf. Es empfiehlt sich, die Säure in mehrere kleine, möglichst bis unter den Stopfen anzufüllende Flaschen abzufüllen. Man beachte auch, dass Bromwasserstoffsäure Emailleschilder stark angreift, wenn die Emaille nicht besonders säurefest ist. Dass die Bromwasserstoffsäure vorsichtig aufzubewahren ist, ergibt sich aus dem Text des Arzneibuches ohne Weiteres.

**Dispensation.** Ist Bromwasserstoffsäure in Mixturen verschrieben, so beachte man, dass sie stets der fertigen Mixtur als letzter Bestandtheil zuzusetzen ist, da im umgekehrten Falle alle nach der Bromwasserstoffsäure zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten, z. B. das destillierte Wasser, die Sirupe etc. bromwasserstoffhaltig werden. Unverdünnte Bromwasserstoffsäure ist in Glasstopfengläsern oder Gläsern mit Gummistopfen abzugeben.

**Gelbgewordene Bromwasserstoffsäure.** Ist an der Gelbfärbung lediglich das Hineingelangen von Kork und ähnlichen Substanzen schuld, so kann die Säure durch einfache Rektifikation aus einer Retorte oder einem Kolben mit vorgelegtem Liebig'schen Kühler wieder farblos erhalten werden.

Ist die Ursache der Färbung aber freies Brom, so stellt man sich eine schwache Lösung von schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natrium her und fügt von einer derselben tropfenweise (als ob man titrirte) und unter sorgfältigem Umrühren so viel hinzu, dass die Säure gerade farblos geworden ist (nicht mehr!):



Alsdann destillirt man aus einer Retorte oder einem Kolben mit guter Kühlung unter Beachtung folgender Momente: Die ersten Antheile des Destillates werden so lange gesondert aufgefangen, bis eine Probe, nach dem Versetzen mit Bromwasser bis zur starken Gelbfärbung, durch Baryumchlorid auch nach dem Aufkochen nicht mehr getrübt wird. Man destillirt nun weiter und fängt das von jetzt ab zuerst übergehende Drittel, sowie die alsdann überdestillirenden  $\frac{2}{3}$  gesondert auf. Die Destillation wird unterbrochen, wenn nur noch ein ganz geringer Rückstand im Kolben ist. Das letzte Destillat verdünnt man mit dem ersten Drittel bis zum spez. Gewicht 1,208.

**Anwendung.** Die unverdünnte Säure wirkt auf Haut und Schleimhäute stark ätzend (die Aetzwirkung der bei 0° gesättigten Säure ist eine ganz ausserordentliche). Man benutzt sie daher bisweilen unverdünnt als Aetzmittel, namentlich zur Aetzung von Mercurial-Stomatitis, zu Aetzungen bei Diphtherie mit 9 Th. Wasser verdünnt. Innerlich wurde sie zuerst 1875 von Dewit C. Wade als Ersatz der Bromide, namentlich des Bromkaliums empfohlen. Nach Dana kann sie als milde wirkendes Sedans den Bromiden in manchen Fällen substituirt werden, da sie keine Exantheme und keinen Bromismus hervorruft. Dagegen wirkt sie etwas schwächer und auch langsamer als Kaliumbromid, endlich wird sie in grösseren Mengen durch den Geschmack lästig. Man giebt sie innerlich an Stelle von Kaliumbromid bei Epilepsie, Nervosität, Neurasthenie, Chorea und zwar 3—6mal täglich 8—12—15 Tropfen der 25procentigen Säure in starker Verdünnung mit Wasser oder Zuckerwasser, Schleimen u. dergl.

Arzt und Apotheker mögen beachten, dass das früher gebräuchliche „Acidum hydrobromicum“ mit einem spez. Gewichte von 1,077 nur 10 Proz. Bromwasserstoff, HBr, enthielt.

**Acidum hydrobromicum dilutum**, verdünnte Bromwasserstoffsäure, ist durch Mischen gleicher Gewichtstheile Bromwasserstoffsäure und Wasser herzustellen. Sie hat das spez. Gewicht 1,097 bei 15° und enthält 12,5 Proz. Bromwasserstoff, HBr.

**Acidum hydrobromicum Fothergill** ist eine aus Kaliumbromid und Weinsäure ex tempore herzustellende Bromwasserstoffsäure, welche noch erhebliche Mengen Kaliumbitartrat (Weinstein) gelöst enthält. Man vermischt eine Lösung



von 10 Th. Kaliumbromid in 30 Th. Wasser mit einer Lösung von 12 Th. Weinsäure in 30 Th. Wasser, lässt das Gemisch längere Zeit an einem kühlen Ort stehen und filtrirt schliesslich vom ausgeschiedenen Weinstein ab. Das Präparat enthält etwa 10 Proz. Bromwasserstoff, HBr, ist aber wegen des Gehaltes an Weinstein in der Wärme nicht völlig flüchtig.

## Acidum hydrochloricum.

**Salzsäure.** Chlorwasserstoffsäure. Acidum chlorhydricum s. hydrochloratum. Acidum muriaticum. Acide chlorhydrique. Acide muriatique. Acide hydrochlorique. Chlorhydric acid. Hydrochloric acid. Muriatic acid.

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,124 spez. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Chlorwasserstoff enthaltend; dieselbe giebt mit Silbernitratlösung einen weissen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag und entwickelt, mit Braunstein erwärmt, Chlor.

Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, darf Salzsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht gebläut und weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch innerhalb 5 Minuten durch Baryumnitratlösung, selbst nicht nach Zusatz von Jodlösung bis zur schwach gelben Färbung, verändert werden. — 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1=10) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden.

5 ccm der Säure sollen 38,5 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Basilius Valentinus stellte zuerst, im 15. Jahrhundert, Salzsäure durch Destillation von Kochsalz mit Eisenvitriol dar und nannte das Destillat „Aqua caustica, fressendes Wasser“. In der Mitte des 17. Jahrhunderts lehrte Glauber Salzsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz darstellen, weshalb die rauchende Salzsäure auch den Namen „*Spiritus salis fumans Glauberi*“ erhielt. Priestley stellte 1772 Salzsäuregas in reinem Zustande dar. Humphry Davy zeigte 1810, dass das Salzsäuregas aus Chlor und aus Wasserstoff besteht.

**Vorkommen** in der Natur. Freie Salzsäure findet sich in den Dampfausströmungen einiger Vulkane, z. B. in denjenigen des Hekla und des Vesuv. Ihre Entstehung unter diesen Umständen ist darauf zurückzuführen, dass in jenen Vulkanen überhitzter Wasserdampf auf Magnesiumchlorid unter Bildung von Salzsäure einwirkt:  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ .

In gleicher Weise erklärt sich das Vorkommen von freier Salzsäure in einigen Flüssen, welche in vulkanischen Gebieten entspringen, z. B. im Rio Vinagre (Essigfluss) in Südamerika und im Sungi-Part im östlichen Java. Freie Salzsäure ist ferner im thierischen Magensaft, wahrscheinlich als „Pepsinchlorwassertoff“ enthalten und hat die Bestimmung, die Verdauung der Eiweissstoffe einzuleiten.

In gebundenem Zustande ist die Salzsäure wohl die verbreitetste und in grössten Mengen vorkommende Säure. So ist das salzsaure Natrium oder Kochsalz NaCl fast überall anzutreffen, und dieses, sowie andere salzsaure Salze bilden an vielen Orten der Erde mächtige Ablagerungen, wie diejenigen zu Stassfurt.

**Nomenklatur.** Die chemische Verbindung  $\text{HCl}$ , welche lediglich aus Chlor und Wasserstoff besteht, wird Chlorwasserstoff oder Salzsäuregas genannt. Als Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure bezeichnet man im gewöhnlichen Sprachgebrauch wässrige Auflösungen von Chlorwasserstoff (gasförmiger Salzsäure) in verschiedener Stärke. Der Name „*Acidum hydrochloricum*“ bringt die Zusammensetzung der Salzsäure aus Chlor und aus Wasserstoff zum Ausdruck; der Name „*Acidum muriaticum*“ rührt von Lavoisier her und ist von „*muria*“ = Salzlake“ abgeleitet,

**Bildung** von Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoff entsteht bei sehr vielen chemischen Prozessen, z. B.:

1. Durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff:

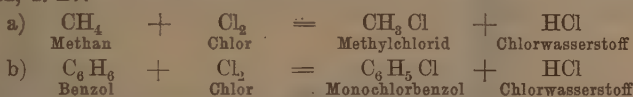


Mischt man gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff im Dunklen, so findet eine Vereinigung nicht statt. Die oben angeführte Vereinigung findet aber sofort und mit furchtbarer Heftigkeit (Detonation) statt, wenn das Gasgemisch dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird. — Ebenso wie Sonnenlicht wirken auch Magnesiumlicht, die elektrische Entladung oder Platinschwamm. Im zerstreuten Lichte erfolgt die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff allmählich, ohne Explosion.

2. Durch Einwirkung von Chlor auf Wasser erfolgt im Dunklen langsamer, im direkten Sonnenlicht schneller, Bildung von Chlorwasserstoff unter Freiwerden von Sauerstoff:



3. Chlor wirkt auf zahlreiche organische Körper unter Bildung von Chlorwasserstoff ein, z. B.:



**Darstellung.** Die Darstellung der Salzsäure erfolgt ausschliesslich durch Zerlegung von (natürlich vorkommenden) Metallchloriden, hauptsächlich des Kochsalzes.

Eine stark verunreinigte, sog. rohe Salzsäure entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren und zwar gelegentlich der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz. Vergl. *Natrium carbonicum*. Zur Gewinnung von reiner Salzsäure kann man entweder die im Handel zu relativ niedrigem Preise zu erlangende rohe Salzsäure reinigen oder die Darstellung der Salzsäure aus reinen Materialien, d. h. einem verhältnissmässig reinen Kochsalz und einer verhältnissmässig reinen Schwefelsäure unternehmen.

Die Darstellung reiner Salzsäure (zum medizinischen Gebrauche) im pharmazeutischen Laboratorium bietet zur Zeit materielle Vortheile nicht; sie wird deshalb nur gelegentlich als Uebungspräparat oder, falls es sich darum handelt, für chemische Zwecke eine von bestimmten Verunreinigungen (Arsen, Zinn) zuverlässig freie Salzsäure zu gewinnen, in Frage kommen. Aus diesem Grunde soll die Darstellung im Folgenden wenigstens in grossen Zügen behandelt werden.

- a) Gewinnung einer reinen Salzsäure aus roher Salzsäure.

Die im Handel erhältliche rohe Salzsäure enthält von den hier in Frage kommenden Verunreinigungen: Arsen, Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor (letztere beiden natürlich nicht nebeneinander), Eisenchlorid, event. auch Aluminiumchlorid, organische, z. B. theerartige Substanzen. Alle diese Verunreinigungen müssen also entfernt werden, was zum Theil sehr schwierig ist.

Die Darstellung der reinen Salzsäure durch Rektifikation der käuflichen rohen Säure liefert zwar die billigste reine Säure, ist aber nur dann bequem ausführbar, wenn man eine rohe Säure zur Hand hat, welche wenig gefärbt oder fast farblos ist und sich

arsenfrei erweist. Verunreinigungen mit Chlor oder schwefliger Säure, von denen immer nur eine vorhanden sein kann, sind leicht zu beseitigen: Chlor durch Zusatz gerade hinreichender Mengen von schwefliger Säure oder Kupferschnitteln, schweflige Säure aber durch Zusatz von Chlorwasser oder Mangansuperoxyd (Braunstein). Ist die Salzsäure mit arseniger Säure verunreinigt, so erfordert die Entfernung derselben lästige und umständliche Operationen, welche aber mit Sorgfalt ausgeführt auch die Gewinnung einer reinen Salzsäure in Aussicht stellen. Ist die rohe Säure farblos, so kann sie kaum durch organische Stoffe oder Eisen verunreinigt sein. Diese Stoffe lassen sich übrigens unschädlich machen.

Die rohe Säure ist zunächst auf Anwesenheit von Arsen und nur dann, wenn sie arsenfrei befunden wird, auf Chlor oder schweflige Säure zu untersuchen. Ist sie arsenhaltig, so verdünnt man sie ungefähr bis auf ein spec. Gewicht von 1,128—1,130, giesst sie in einen im Sandbade stehenden Topf aus Steingut, stellt 2—3 lange Streifen Kupferblech hinein und lässt unter Erwärmung bis auf etwa 35° einen Tag stehen. Dann nimmt man die Kupferbleche, auf welchen das Arsen metallisch niedergeschlagen ist, heraus, scheuert sie mit Sand blank und stellt sie nochmals einen halben bis einen ganzen Tag in die Säure. Dann wird auch die letzte Spur des Arsens, gleichzeitig freies Chlor der Salzsäure entzogen sein. Enthielt die rohe Säure schweflige Säure, so kann diese durch Hineinbringen einiger Körnchen Manganhypoxyd beseitigt, d. h. zu nicht flüchtiger Schwefelsäure oxydirt werden, worauf ein etwaiger geringer Chlorüberschuss durch Kupfer weggenommen wird. Ist die Säure mit organischen Stoffen verunreinigt, so wird das Chlor auch diese oxydiren.

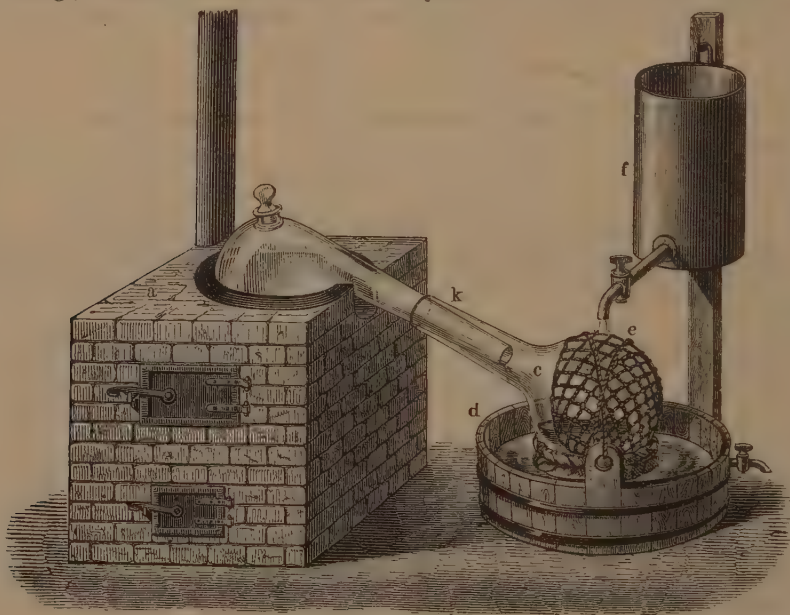


Fig. 20.

Enthält die rohe Salzsäure Eisenchlorid  $\text{FeCl}_3$  (welches mit Salzsäuredämpfen etwas flüchtig ist), so wird dieses durch das Einstellen der Kupferbleche in nicht flüchtiges Ferrochlorid  $= \text{FeCl}_2$  verwandelt und daher ebenfalls unschädlich gemacht.

Die auf die eine oder andere Weise dieser vorläufigen Reinigung unterworfen gewesene Salzsäure wird (Fig. 20) in eine Retorte *b*, in welche man vorher einige wenige kleine Schnittel reinen Kupfers gegeben hat, um die Oxydation des Eisenchlorürs zu Eisenchlorid zu verhindern, durch einen langen Trichter so eingegossen, dass ein Bespritzen des Retortenschnabels nicht möglich ist, und die Retorte mit einer Kolbenvorlage *c*, welche etwas kalte, aber reine Salzsäure oder wenig kaltes Wasser enthält, ohne alles Lutum verbunden, nur liege der Kolbenmund *K* dicht um den Retortenschnabel. Da zu Anfang der Destillation neben wenigen Wasserdämpfen Chlorwasserstoffgas übergeht, so ist von vorherein die Vorlage mit sehr kaltem Wasser aus Reservoir *f*



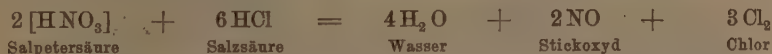
zu kühlen, damit die Chlorwasserstoffdämpfe möglichst schnell sich in das vorgeschlagene Wasser oder die reine Salzsäure niedersenken. Mit dem Vorschreiten der Destillation wird die übergehende Salzsäure im Chlorwasserstoffgehalt ärmer und wenn der Gehalt der Säure auf 20 Proc. herabgesunken und die Siedetemperatur auf 110° gestiegen ist, bleibt letztere stationär und die nun übergehende Säure enthält ziemlich genau 20 Proc. Chlorwasserstoff. Als Rückstand lässt man  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  der Säure in der Retorte. Dieser Rückstand ist zur Chlorentwicklung noch brauchbar.

Die Bettendorff'sche Methode zur Reinigung der rohen Salzsäure von Arsen besteht darin, dass man die rohe Salzsäure mit Stannochlorid  $\text{SnCl}_2$  versetzt, dadurch das Arsen als metallisches Arsen niederschlägt und die von dem letzteren durch Absetzen und Filtration gereinigte Salzsäure der Destillation unterwirft. Die Mängel dieser Methode sind folgende: Erstlich muss das ausgeschiedene Arsen sehr sorgfältig durch Filtration entfernt werden, da jede in der Salzsäure verbleibende Spur bei der darauf folgenden Destillation als Arsentrichlorid wieder in das Destillat übergehen würde. Abgesehen davon aber bildet sich in Folge der Reduktion der arsenigen Säure Zinn-tetrachlorid  $\text{SnCl}_4$ , welches mit Salzsäuredämpfen etwas flüchtig ist. Es gelingt deshalb nach dieser Methode mit der nöthigen Umsicht wohl, eine völlig arsenfreie Salzsäure zu erzielen, doch enthält diese stets grössere oder kleinere Mengen von Zinn.

Die ältere Methode, die rohe Säure mit Schwefelwasserstoff zu sättigen oder mit einigen Stückchen Schwefeleisen zu versetzen und das Arsen als Schwefelarsen zu beseitigen, giebt zwar gute Resultate, jedoch ist die Arbeit mit Schwefelwasserstoff immer eine solche, welche man in jedem pharmazeutischen Laboratorium möglichst meidet, abgesehen von der Schwierigkeit, den überschüssigen Schwefelwasserstoff aus der Säure zu entfernen. Letzteres bewerkstelligte man durch längeres Stehenlassen der Säure an der Luft. Die Methode, die Salzsäure mit Kaliumdichromat zu behandeln, um die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, welche mit den Säuredämpfen nicht destillirt, bringt eine Masse freien Chlors in das Präparat, andererseits aber ist die Möglichkeit doch nicht ausgeschlossen, dass während des Destillationsprocesses das aus der Arsensäure entstandene Arsenpentachlorid sich in Chlor und gleichfalls flüchtiges Arsentrichlorid spaltet:  $\text{AsCl}_5 = \text{Cl}_2 + \text{AsCl}_3$ , wodurch das Destillat natürlich wieder arsenhaltig werden würde.

### b) Selbstdarstellung aus Kochsalz und Schwefelsäure.

Nothwendig hierzu ist es, Kochsalz zu benutzen, welches frei ist von Arsen, von Bromiden und Jodiden, sowie von Eisen. Die zu benutzende Schwefelsäure muss frei sein von Arsen und von Oxyden und Säuren des Stickstoffs (Salpetrige Säure und Salpetersäure), da anderenfalls das Destillat freies Chlor enthalten würde



Die Destillation muss in Glasgefässen vorgenommen werden; zweckmässig benutzt man, da es sich meist um nicht zu grosse Mengen handeln wird, nicht zu engalsige Rundkolben. Fig. 21.

Man beschickt den Rundkolben *a*, welcher bis zu 3—5 Liter Fassungsvermögen haben kann, mit 10 Theilen weissen trocknen Kochsalzes in groben Krystallen<sup>1)</sup> so weit, dass der Kolben etwa zur Hälfte angefüllt ist, setzt ihn darauf in das Sandbad *b* ein, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen (oder einem paraffinirten Kork), welcher ein Welter'sches Sicherheitsrohr *c* und das Gasableitungsrohr *d* enthält. Das letztere wird an das kleine, mit etwas destillirtem Wasser angefüllte Waschgefäss *f* angeschlossen und dieses mit der Absorptionsflasche *g* in der angegebenen Weise verbunden. Die Flasche *g* wird in ein Gefäss *h* gestellt, in welchem sie durch Eingiessen von kaltem Wasser gekühlt werden kann. Die Absorptionsflasche *g* ist bis zu etwa  $\frac{3}{4}$  ihres Rauminhaltes mit destillirtem Wasser (auf 10 Theile in Arbeit genommenes Kochsalz rechnet man 15 Theile Wasser) angefüllt, in welches das Gasableitungsrohr *i* nur etwa 1 cm tief eintaucht. Wenn der ganze Apparat ordnungsmässig zusammengestellt ist, giesst man durch die Welter'sche Sicherheitsröhre (auf je 10 Theile Kochsalz) allmählich ein kaltes Gemisch aus 18 Theilen arsenfreier Schwefelsäure,

<sup>1)</sup> Welches frei ist von zufälligen organischen Beimengungen, wie Papierresten, Holzstückchen etc.

von 1,83 spec. Gew. und 4 Theilen Wasser. Es findet alsbald eine Entwicklung von Chlorwasserstoffgas statt, welches in der Waschflasche *f* gewaschen und in dem Gefäss *g* absorbiert wird.

Um bei der Darstellung keine Ueberraschungen zu erleben, beachte man folgende Winke: Bei Verarbeitung einigermaßen grösserer Mengen von Kochsalz wähle man nicht zu enge Gasleitungsröhren. Es sind z. B. für 500 g Kochsalz Glasröhren von 0,5 cm, für 1—2 k Kochsalz solche von 0,7—0,8 cm lichter Weite erforderlich. Man giesse ferner die vorher verdünnte Schwefelsäure nicht auf einmal auf das Kochsalz, sondern in mehreren Antheilen. Bei Benutzung von grob krystallisirtem Kochsalz fliesst die Schwefelsäure ohne Weiteres nach dem Boden des Kolbens.

Wenn die Entwicklung bei gewöhnlicher Temperatur und nachdem in 3—4 Portionen die gesammte Schwefelsäure aufgegossen ist, nicht mehr fortschreitet, so unterstützt man die Reaktion durch Anwärmen des Sandbades. Hierbei lasse man sich nicht

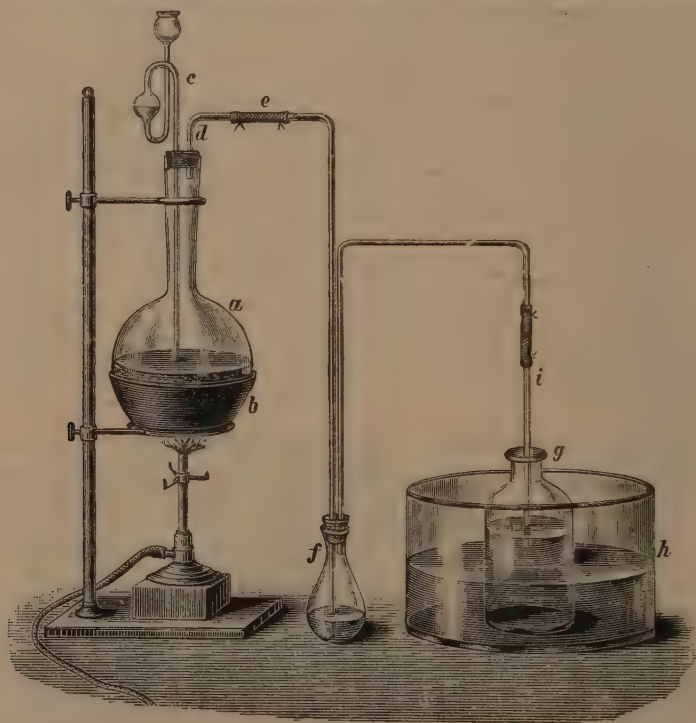


Fig. 21.

verleiten, zu schnell zu erhitzen, sondern wappne sich mit etwas Geduld. Die Entwicklung von Salzsäuredämpfen wird allmählich lebhafter, und wenn man das Erhitzen richtig regelt, so erhält man einen ruhigen, ununterbrochenen Salzsäurestrom. Würde man, namentlich anfangs, zu schnell erhitzen, so könnte es vorkommen, dass die Entwicklung des Salzsäuregases so heftig wird, dass Stopfen und Inhalt des Entwicklungsgefässes herausgeschleudert werden. In solchem Falle entferne man sich nach Abstellen des Feuers sofort aus dem betreffenden Lokale, nachdem man für das Lüften von Fenstern und Thüren Sorge getragen hat.

Unter den angegebenen Verhältnissen erfolgt die Austreibung des Chlorwasserstoffes aus dem Kochsalze bei einer Wärme von 60—95° C., bei einer stärkeren Verdünnung der Schwefelsäure würde auch eine höhere Temperatur nothwendig sein. — Zum Waschen des Salzsäuregases nehme man eine nicht zu grosse Flasche und fülle in diese nicht zu viel destillirtes Wasser ein. Das Einleitungsrohr in das Absorptionsgefäss *g* braucht nur etwa 1 cm tief in das vorgelegte Wasser einzutauchen, denn erstlich ist Salzsäuregas in Wasser ungemein leicht löslich, dann aber ist wässrige Salzsäure schwerer als Wasser, so dass die mit Salzsäure gesättigten oberen Flüssigkeitsschichten

zu Boden sinken, während das leichtere, salzsäureärmere Wasser sich stets an der Oberfläche bei dem Einleitungsrohre befindet. Wenn der Inhalt des Absorptionsgefässes zu warm wird, so muss für genügende Kühlung Sorge getragen werden. Die Beendigung der Entwicklung zeigt sich daran, dass die Gasblasen unregelmässig auftreten und das Waschgefäss in Folge des überdestillirenden Wassers sehr warm wird.

Die in der Vorlage gesammelte Säure wird das Volumen von fast  $18\frac{1}{2}$  Theilen Wasser einnehmen, circa 20,8 Theile wiegen und ein spez. Gewicht von circa 1,138 haben, welches einem Gehalt von 28 Proc. Chlorwasserstoff entspricht (vergl. weiter unten die Gehaltstabelle). Um sie auf den Gehalt von 25 Proc. Chlorwasserstoff zu bringen, wäre sie bei einem spez. Gewicht von 1,138 und einem Gewicht von 20,8 Theilen ( $25 : 28 = 20,8 : x = 23,28$ ) bis auf 23,28 Theile mit destillirtem Wasser zu vermehren, d. h. mit 2,48 Theilen Wasser zu verdünnen. Um diese Operation direkt mit dem Destillat vornehmen zu können, ist es angezeigt, von dem Vorlagegefäss vor der Verwendung genaue Tara zu nehmen. Die theoretische Ausbeute aus 10 Theilen Chlornatrium beträgt 6,23 Theile Chlorwasserstoff oder ( $4 \times 6,23 =$ ) 24,9 Theile 25 procentiger Salzsäure, denn  $58,5(\text{NaCl}) : 36,5(\text{HCl}) = 10 : x (= 6,23)$ .

War die verwendete Schwefelsäure frei von Arsen und von Stickstoffsäuren, so ist die erhaltene Salzsäure auch frei von Arsen und von Chlor. War das Kochsalz mit organischen Substanzen (Staub, Papierfasern u. s. w.) verunreinigt, so kann durch Einwirkung der letzteren auf Schwefelsäure sich schweflige Säure gebildet haben; hatte das Kochsalz Eisen enthalten, so wird, da Eisenchlorid mit Salzsäuredämpfen flüchtig ist, die Salzsäure eisenhaltig ausfallen; man muss daher ein möglichst weisses, eisenfreies Kochsalz auswählen.

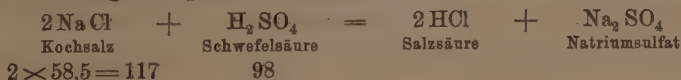
Arsenfreie englische Schwefelsäure zu erhalten, wird nicht schwer fallen. Dagegen enthält wohl jede englische Schwefelsäure Stickstoffsäuren. Auf diese letzteren ist die Schwefelsäure daher zu untersuchen und ist diese Verunreinigung konstatirt, so muss man dieselbe in folgender Weise beseitigen: Man versetzt 100 Theile der Schwefelsäure in einem kurz-halsigen Kolben allmählich mit 1,5 Theilen trockenem Kochsalz, agitirt und erhitzt dann im Sandbade unter einem gut ziehenden Schornsteine bis auf circa  $160^\circ$ . Dadurch werden alle die Stickstoffoxyde beseitigt, welche mit dem Chlorwasserstoffgase Chlor bilden können. Die Verdünnung der Schwefelsäure geschieht zu dem Zwecke, um das sich bildende

Natriumdisulfat leichter löslich zu machen und dadurch das Schäumen des Kolbeninhaltes zu ermässigen.

**Rückstand** aus der Salzsäurebereitung. Der Rückstand von der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure ist ohne besonderen Werth und wird gewöhnlich fortgeworfen, dennoch kann er verschiedene Verwendung finden. Man kann aus ihm unter anderem durch Umkrystallisiren krystallisirtes Natriumdisulfat darstellen, zu Zwecken der quantitativen Analyse. Gelöst in Wasser ist er geeignet als Ersatz der verdünnten Schwefelsäure zum Putzen von Messing und Kupfer.

Will man den Rückstand einfach beseitigen, so füllt man den Kolben bis zu seiner Öffnung ganz mit Wasser und stellt ihn umgekehrt in ein Holzgefäss mit Wasser; der Rückstand löst sich dann allmählich, indem die schwerere Lösung abwärts sinkt, um einer neuen Portion Wasser den Zutritt zur Salzmasse zu gestatten. (Fig. 22.)

**Vorgang.** Die Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure, erfolgt einfach in der Weise, dass die stärkere Schwefelsäure die schwächere Salzsäure verdrängt unter Bildung von Salzsäure und schwefelsaurem Natrium. Der Verlauf dieser Reaktion würde sich in einfachster Weise durch folgende Gleichung interpretiren lassen:





mit anderen Worten 1 Mol. Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$ ) würde hinreichen, um 2 Mol. Kochsalz ( $2\text{NaCl} = 117$ ) zu zersetzen, oder zur Zersetzung von 10 Theilen Kochsalz würden 8,37 Theile Schwefelsäure hinreichen.

In der That veranschaulicht diese Gleichung auch den Endverlauf der Reaktion; wenn man dieselbe jedoch in ihrem Verlaufe verfolgt, so lassen sich zwei Stadien unterscheiden.

In dem ersten Stadium, welches schon bei niedriger Temperatur (100 bis 110°) zu Ende geführt wird, wirkt die Schwefelsäure auf das Kochsalz ein unter Bildung von Salzsäure und Natriumdisulfat (d. i. saurem schwefelsaurem Natrium), und zwar entsteht das letztere auch dann, wenn man einen Ueberschuss von Kochsalz anwendet:



In dem zweiten Stadium der Reaktion wirkt das Natriumdisulfat auf das noch vorhandene Kochsalz ein unter Freimachung von Salzsäure, aber diese Reaktion



verläuft erst bei sehr viel höherer Temperatur und zwar bei 300° C. und darüber hinaus.

Da unter diesen Umständen die benutzten Glasgefäße in der Regel durch Zerspringen zu Grunde gehen, so zieht man es vor, so viel Schwefelsäure anzuwenden, dass das gesammte Kochsalz unter Bildung von Natriumdisulfat zersetzt wird, so dass also die Reaktion bei relativ niedriger Temperatur zu Ende geführt wird:



Man benutzt auf 1 Mol. (58,5) Kochsalz = 1 Mol. (98) Schwefelsäure oder für 10 Theile Kochsalz rund 18 Theile Schwefelsäure.

**Salzsäuregas, kontinuierliche Apparate.** Im chemischen Laboratorium wird bei der Analyse sowohl wie bei der Synthese häufig Salzsäure in Gasform gebraucht. Dieselbe durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure darzustellen, ist unbequem. Bequemer sind nachfolgende Entwicklungsmethoden:

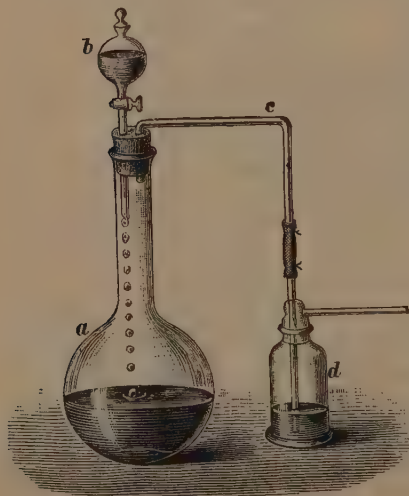


Fig. 23.

durch die gleichzeitig eintretende Temperatursteigerung das Entweichen gasförmiger Salzsäure. Fig. 23.

2. Durch Zersetzen von Metall-Chloriden im Kipp'schen Apparate.

Nach Naumann (Journ. prakt. Chem. 37, 342) zersetzt man Carnallit <sup>1)</sup> im Kipp'schen Apparate mit concentrirter Schwefelsäure und erhält bei Anwendung von 0,5 k Carnallit einen mehrere Tage andauernden Gasstrom. de Koninck (Zeitschr. anal. Chem. 19, 467) benutzt für den gleichen Zweck Stücke von sublimirtem Salmiak und concentrirte Schwefelsäure. Der von ihm benutzte Apparat ist von dem Kipp'schen etwas abweichend.

Will man Chlorwasserstoff als völlig trocknes Gas benutzen, so leitet man die Dämpfe zunächst durch concentrirte Schwefelsäure und alsdann noch über Chlorcalcium. Aufzufangen ist es über Quecksilber oder dadurch, dass man es an den Boden völlig trockner Flaschen leitet und durch das Gas die Luft verdrängen lässt.

**Eigenschaften** des gasförmigen Chlorwasserstoffs. Chlorwasserstoff bildet ein farbloses, an der Luft rauchendes, eigenthümlich stechend sauer riechendes und schmeckendes Gas, welches bei  $-4^{\circ}$  durch einen Druck von 25 Atmosphären oder bei  $+10^{\circ}$  durch einen Druck von 40 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei  $-102^{\circ}$  noch flüssig ist, bei  $-115,7^{\circ}$  aber zu farblosen Krystallen erstarrt, welche bei  $-112,5^{\circ}$  schmelzen. Das spez. Gewicht des Chlorwasserstoffs ist ( $H=1$ )  $=18,25$  und (Luft  $=1$ )  $1,26$ ; ein Liter Chlorwasserstoff wiegt bei  $0^{\circ}C$ . und 760 mm Barometerstand  $=1,63$  g.

In Wasser ist Chlorwasserstoff sehr leicht löslich; die wässerigen Lösungen reagiren, riechen und schmecken sauer und werden Salzsäure genannt. 1 Raumtheil Wasser von  $0^{\circ}$  löst bei 760 mm Barometerstand  $=503$  Raumtheile, bei  $15^{\circ}$  dagegen  $=450$  Raumtheile Chlorwasserstoff. — Sehr concentrirte wässerige Lösungen lassen schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäuregas entweichen und rauchen daher an der Luft. Eine wässerige Lösung von 1,190 spez. Gewicht beginnt bei  $60^{\circ}C$ . zu sieden. Es entweicht zunächst fast nur gasförmige Salzsäure, während die Temperatur bei fortgesetztem Erhitzen allmählich bis auf  $110^{\circ}C$ . steigt und hier konstant bleibt. Bei  $110^{\circ}$  destillirt reine Säure von 1,104 spez. Gewicht mit einem Gehalte von 20,17 Proc. Chlorwasserstoff. Werden verdünnte wässerige Lösungen von Salzsäure erhitzt, so beginnen sie bei  $100^{\circ}$  zu sieden; es entweicht jedoch im Wesentlichen nur Wasserdampf, und die Lösung wird reicher an Chlorwasserstoff. Allmählich steigt der Siedepunkt auf  $110^{\circ}$  und bei dieser Temperatur destillirt dann die 20,17 procentige Salzsäure von 1,104 spez. Gewicht über, deren Zusammensetzung einem Hydrate  $HCl + 8H_2O$  entspricht.

Ein festes, krystallisirbares Hydrat  $HCl + 2H_2O$  entsteht durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in rauchende Salzsäure bei  $-22^{\circ}C$ . Es schmilzt bei  $-18^{\circ}C$ .

**Eigenschaften** der Salzsäure des Arzneibuches. Als *Acidum hydrochloricum*, Salzsäure, hat das Arzneibuch eine Lösung von Salzsäuregas in Wasser aufgenommen, welche fast genau 25 Proc.  $HCl$  enthält.

Dieselbe ist eine klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,124 spez. Gewicht bei  $15^{\circ}C$ ., welche alle für den Chlorwasserstoff bekannten Eigenschaften zeigt.

Sie besitzt einen eigenthümlich sauren Geruch und (selbst in grosser Verdünnung) sauren Geschmack, und röthet den blauen Lackmusfarbstoff. Auf Zusatz von Silbernitratlösung giebt sie einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid:



der in Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniakflüssigkeit mit Leichtigkeit löslich ist. — Bringt man in die Nähe der Salzsäure einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab, so bilden sich Nebel von Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl = \text{Salmiak}$ ). Bringt man in ein Probirrohr eine Messerspitze voll Braunstein (Mangansuperoxyd  $MnO_2$ ; siehe unter Aqua Chloriga), übergiesst diesen

<sup>1)</sup> Carnallit ist ein in Stassfurt vorkommendes Mineral der Formel  $KCl + 2MgCl_2 + 2H_2O$ .

mit Salzsäure und erwärmt gelinde über einer kleinen Flamme, so erfolgt Entwicklung von Chlordämpfen. Dieselben sind charakterisirt durch ihre Schwere, ihre grüne Färbung, durch den erstickenden Geruch und dadurch, dass sie ein befeuchtetes Stück (rothes oder blaues) Lackmuspapier sofort bleichen.

In chemischer Hinsicht besitzt die Salzsäure lediglich die Eigenschaften einer Säure, d. h. sie bildet mit einer Reihe von Metallen, Metalloxyden und Metallhydroxyden (Basen) Salze; dagegen kommen ihr weder reducirende noch oxydierende Eigenschaften zu.

Die Salze der Salzsäure heissen Chloride, und zwar sind sie der Mehrzahl nach normale Salze der Formel  $MCl$ , wenn  $M$  ein einwerthiges Metallatom bedeutet. Saure Salze bildet die Salzsäure als Typus der einbasischen Säuren nicht, dagegen sind basische Salze = basische Chloride (d. h. Verbindungen von neutralen Chloriden mit Metalloxyd oder Hydroxyd) bekannt, z. B. Zinkoxychlorid =  $ZnCl_2 \cdot Zn(OH)_2$ .

Mit den Alkoholen bildet die Salzsäure Ester, welche auch als Substitutionsprodukte der betreffenden Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden können. Dieselben entstehen schon durch Sättigung der bezüglichen Alkohole mit Salzsäuregas, z. B.:



Eine für die organische Synthese wichtige Eigenschaft der (wasserfreien) Salzsäure ist deren wasserentziehende Wirkung. Daher dient gasförmige Salzsäure sehr häufig als Kondensationsmittel in der organischen Synthese, z. B. bei der Darstellung organischer Säureester. So entsteht u. a. Zimmtsäureäthylester, wenn man eine Lösung von Zimmtsäure in Aethylalkohol mit gasförmiger Salzsäure sättigt:



Das bei der Reaktion sich bildende Wasser wird durch Vermittelung des Salzsäuregases aus den Elementen der Zimmtsäure und des Aethylalkohols abgespalten.

**Prüfung.** Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung lässt die Klarheit und Farblosigkeit sowie völlige Flüchtigkeit der Salzsäure feststellen und auf Verunreinigungen durch Arsen, Chlor, Metalle, Schwefelsäure, Eisen Rücksicht nehmen, ausserdem den Gehalt der Salzsäure an Chlorwasserstoff ermitteln. Man verfährt wie folgt:

1) Um die Klarheit und Farblosigkeit der Salzsäure festzustellen, füllt man ein Probirglas von weissem Glase nahezu vollständig mit der Salzsäure an und beobachtet über einem weissen Untergrunde und bei auffallendem sowohl wie bei durchfallendem Lichte. Eine Trübung kann von sehr verschiedenen Substanzen herrühren, z. B. von Kieselsäure, welche meist aus den Aufbewahrungsgefässen stammt, auch von organischen Stoffen, z. B. Kork. Gelbliche Färbung der Säure könnte durch einen Eisen-(chlorid)-gehalt, aber auch durch Anwesenheit von freiem Chlor verursacht werden. (Nach Backelandt entsteht in der Salzsäure freies Chlor, wenn dieselbe zu gleicher Zeit der Einwirkung der Luft und des direkten Sonnenlichtes ausgesetzt ist.)

2) Die Flüchtigkeit ermittelt man am besten in der Weise, dass man 5—10 ccm Salzsäure in einer blanken Platinschale oder 5—10 Tropfen in einem Uhrglase auf dem Wasserbade verdunstet. Platinschale und Uhrglas müssen beide blank bleiben. Ein Rückstand kann von Metallsalzen, auf welche zum Theil in den späteren Prüfungen Rücksicht genommen ist, aber auch von Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ) herrühren. Im letzteren Falle würde der Rückstand unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinen und bei stärkerem Erhitzen sich verflüchtigen. Das Ammoniumchlorid kommt in der Regel dadurch in die Salzsäure, dass die letztere Ammoniak aus der Luft anzieht. Da Hals und Stopfen der Salzsäuregefässe sehr häufig mit Salmiakkrystallen überzogen sind, so versäume man nicht, das Gefäss vor Anstellung der Prüfung sauber abzuwischen.

3) Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. Diese Prüfung richtet sich

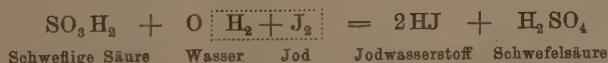


gegen einen unzulässigen Arsengehalt der Salzsäure. Ein solcher würde anzunehmen sein, wenn innerhalb 1 Stunde eine bräunliche oder braune Färbung oder ein eben solcher Niederschlag sich zeigen würde. Angeblich sollen sich so noch  $\frac{1}{100}$  mgr Arsen in 1 ccm Salzsäure erkennen lassen. Vergl. über diese Prüfung S. 109 unter arsenfreie Salzsäure.

4) Man verdünnt 6 ccm Salzsäure mit 30 ccm Wasser. Zu 10 ccm dieser Lösung fügt man etwas Jodzinkstärkelösung hinzu; es darf Violett- oder Blaufärbung nicht eintreten. Diese würde auf die Anwesenheit von freiem Chlor hinweisen. Das letztere scheidet aus dem Jodzink freies Jod ab, welches mit der vorhandenen Stärke blaue Jodstärke giebt. Die Blaufärbung darf weder sofort eintreten, noch sich nach 2 Minuten beobachten lassen, wenn die Mischung an einen dunklen Ort gestellt wurde. Nach einiger Zeit entsteht durch Einwirkung des Luftsauerstoffes in jeder sauren Jodzinkstärkelösung blaue Jodstärke.

5) Weitere 10 ccm dieser (1 : 6) verdünnten Salzsäure mischt man mit 15 bis 20 ccm starkem Schwefelwasserstoffwasser: es darf eine Veränderung, d. h. Färbung der Flüssigkeit oder Bildung eines Niederschlages nicht eintreten. Diese Prüfung richtet sich gegen das Vorhandensein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbarer Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Zinn; indessen ist dabei zu beachten, dass in so stark saurer Flüssigkeit kleine Mengen dieser Metalle sich der Beobachtung entziehen. Allerdings würden diese Verunreinigungen auch bei der Prüfung der Säure auf Flüchtigkeit (sub 2) sich zu erkennen geben. Eine nach einiger Zeit auftretende weissliche Trübung rührt von ausgeschiedenem Schwefel her.

6) Fügt man zu weiteren 10 ccm der, wie angegeben (1 : 6), verdünnten Salzsäure etwas Baryumnitratlösung, so darf innerhalb 5 Minuten die Flüssigkeit sich nicht verändern, d. h. es darf eine (weisse) Trübung nicht eintreten. Dieselbe würde aus Baryumsulfat bestehen und anzeigen, dass die Salzsäure Schwefelsäure enthält. War die Flüssigkeit klar geblieben, so tropft man zu weiteren 10 ccm der wie angegeben verdünnten Salzsäure so viel Zehntel-Normal-Jodlösung hinzu, dass sie schwach gelb gefärbt erscheint, fügt einige Tropfen Baryumnitratlösung hinzu und beobachtet wiederum. Es darf auch jetzt innerhalb 5 Minuten eine Trübung nicht auftreten. Wäre die Säuremischung auf Zusatz von Baryumnitratlösung klar geblieben, dagegen in der mit Jod versetzten Mischung eine Trübung aufgetreten, so würde dies die Anwesenheit von schwefliger Säure anzeigen. Die letztere wird nämlich durch das zugefügte Jod zu Schwefelsäure oxydirt, sodass alsdann Bildung von unlöslichem, schwefelsaurem Baryum erfolgt, während schwefligsaures Baryum in Salzsäure relativ leicht löslich ist:



7) 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden. Sofort sich einstellende Bläuung (Berliner Blau) oder ein sofort auftretender blauer Niederschlag würden Verunreinigung durch Eisenoxysalze (Eisenchlorid  $\text{FeCl}_3$ ) anzeigen. Tritt die Färbung und der Niederschlag erst nach einiger Zeit ein, so sind sie zu vernachlässigen, da sie dann wahrscheinlich auf Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure durch den Luftsauerstoff zurückzuführen sind.

Tabelle

über den Chlorwasserstoffgehalt der flüssigen Salzsäure von verschiedenem spez. Gew.  
Temperatur 15° C. (Hager.)

Proc. Chlor- wasser- stoff	Spez. Gewicht	Proc. Chlor- wasser- stoff	Spez. Gewicht	Proc. Chlor- wasser- stoff	Spez. Gewicht	Proc. Chlor- wasser- stoff	Spez. Gewicht
41	1,2013	31,25	1,1551	21,5	1,1056	11,75	1,0573
40,75	1,2002	31	1,1539	21,25	1,1044	11,5	1,0561
40,5	1,1991	30,75	1,1526	21	1,1031	11,25	1,0549
40,25	1,1980	30,5	1,1513	20,75	1,1019	11	1,0537
40	1,1969	30,25	1,1501	20,5	1,1007	10,75	1,0524
39,75	1,1958	30	1,1488	20,25	1,0994	10,5	1,0512
39,5	1,1947	29,75	1,1475	20	1,0982	10,25	1,0500
39,25	1,1936	29,5	1,1462	19,75	1,0969	10	1,0488
39	1,1925	29,25	1,1450	19,5	1,0957	9,75	1,0475
38,75	1,1913	29	1,1437	19,25	1,0945	9,5	1,0463
38,5	1,1902	28,75	1,1424	19	1,0932	9,25	1,0451
38,25	1,1890	28,5	1,1412	18,75	1,0920	9	1,0439
38	1,1878	28,25	1,1399	18,5	1,0907	8,75	1,0427
37,75	1,1867	28	1,1386	18,25	1,0895	8,5	1,0414
37,5	1,1855	27,75	1,1373	18	1,0883	8,25	1,0402
37,25	1,1844	27,5	1,1361	17,75	1,0870	8	1,0390
37	1,1833	27,25	1,1348	17,5	1,0858	7,75	1,0378
36,75	1,1821	27	1,1335	17,25	1,0845	7,5	1,0366
36,5	1,1810	26,75	1,1323	17	1,0833	7,25	1,0353
36,25	1,1798	26,5	1,1310	16,75	1,0821	7	1,0341
36	1,1787	26,25	1,1297	16,5	1,0807	6,75	1,0329
35,75	1,1775	26	1,1284	16,25	1,0795	6,5	1,0317
35,5	1,1763	25,75	1,1272	16	1,0783	6,25	1,0305
35,25	1,1752	25,5	1,1260	15,75	1,0770	6	1,0292
35	1,1739	25,25	1,1248	15,5	1,0758	5,75	1,0280
34,75	1,1727	25	1,1236	15,25	1,0746	5,5	1,0268
34,5	1,1714	24,75	1,1223	15	1,0733	5,25	1,0256
34,25	1,1702	24,5	1,1210	14,75	1,0721	5	1,0244
34	1,1689	24,25	1,1197	14,5	1,0709	4,75	1,0231
33,75	1,1677	24	1,1184	14,25	1,0696	4,5	1,0219
33,5	1,1664	23,75	1,1171	14	1,0684	4,25	1,0207
33,25	1,1652	23,5	1,1158	13,75	1,0672	4	1,0195
33	1,1639	23,25	1,1145	13,5	1,0659	3,5	1,0170
32,75	1,1627	23	1,1132	13,25	1,0647	3	1,0146
32,5	1,1614	22,75	1,1119	13	1,0635	2,5	1,0122
32,25	1,1602	22,5	1,1107	12,75	1,0622	2	1,0097
32	1,1589	22,25	1,1094	12,5	1,0610	1,5	1,0073
31,75	1,1577	22	1,1081	12,25	1,0598	1	1,0048
31,5	1,1564	21,75	1,1069	12	1,0585	0,5	1,0024

Bei Zu- oder Abnahme der Wärme um je 1° C. vermindert oder vermehrt sich bei mittlerer Tagestemperatur das spez. Gewicht einer Chlorwasserstoffsäure

von 28—35 Proc. ungefähr um 0,0005

„ 20—27 „ „ „ 0,0004

„ 13—19 „ „ „ 0,0003.

8) Gehaltsbestimmung: 5 ccm Salzsäure sollen 38,5 ccm Normalkalilauge sättigen. Man pipettirt 5 ccm der bei 15° C. temperirten Salzsäure in ein Kölbchen, welches bereits 20—30 ccm Wasser enthält, fügt 3—5 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und lässt nun von der gleichfalls auf 15° C. temperirten Normalkalilauge bis zu 2—3 Minuten andauernder Rothfärbung zufließen. Hierzu sollen 38,5 ccm erforderlich sein. Da 1 ccm Normalkalilauge = 0,0365 g Chlorwasserstoff (HCl) neutralisirt, so werden 38,5 ccm  $38,5 \times 0,0365$  g d. h. = 1,40525 g

Chlorwasserstoff sättigen. Diese Menge ist aber in 5 ccm Salzsäure enthalten, welche unter Berücksichtigung des angegebenen spez. Gewichtes ( $5 \times 1,124 = 5,620$  g) wiegen. Um den Prozentsatz an Chlorwasserstoff zu finden, muss man daher folgende Gleichung ansetzen: 5,62 g Salzsäure enthalten 1,40525 g Chlorwasserstoff, 100 g enthalten x,

$$\begin{aligned} 5,62 : 1,40525 &= 100 : x \\ x &= 25,00\% \end{aligned}$$

Daher enthält die Salzsäure des Arzneibuches rund 25 Proz. Chlorwasserstoff HCl.

**Arsenfreie Salzsäure.** Das Arzneibuch lässt die Salzsäure auf einen Gehalt an Arsen mittels Zinnchlorür prüfen. Nach Flückiger soll es möglich sein, mit Hilfe dieser Reaktion noch  $\frac{1}{100}$  mgr Arsen in 1 ccm Salzsäure nachzuweisen.

Für pharmazeutische Zwecke wird man eine Salzsäure, welche die Prüfung des Arzneibuches aushält, wohl als hinreichend rein erklären können. Anders liegen die Sachen bei der toxikologischen Analyse, welche die Verwendung einer absolut arsenfreien Salzsäure voraussetzt.

Was zunächst die Darstellung solcher absolut arsenfreien Salzsäure anlangt, so ist von Otto (Berl. Ber. 1886, 1903) empfohlen worden, die auf 1,12 spez. Gewicht mit Wasser verdünnte rohe <sup>1)</sup> Salzsäure mehrfach mit Schwefelwasserstoff zu behandeln und die nach dem Absetzen filtrirte Säure zu destilliren.

Beckurts (Arch. Pharm. 1884, 684) versetzt eine möglichst concentrirte rauchende Salzsäure pro Liter mit circa 20 ccm Eisenchlorürlösung und einem Stückchen Blumen- draht und destillirt. Das erste Drittel des Destillates wird als arsenhaltig verworfen, die Hauptmenge ist arsenfrei, aber etwas eisenhaltig. (Beruht auf Abscheidung des Arsens als flüchtiges Arsentrichlorid  $\text{AsCl}_3$ .)

Bensemänn fügt Kaliumchlorat hinzu und destillirt von der nicht flüchtigen Arsensäure ab. Nicht immer erfolgreich, weil sich wieder flüchtiges Arsentrichlorid zurückbilden kann.

Hager entfernt das Arsen durch Kupferbleche (Pharm. Ztg. 31, 401); s. unter Darstellung.

Bettendorff fügt Zinnchlorür oder Zinnmetall zu und destillirt die von dem abgeschiedenen metallischen Arsen getrennte Flüssigkeit. (Zeitschr. f. Chem. 1869, 1492.)

Jede dieser Methoden hat ihre Vertheidiger und Kritiker gefunden, so dass es schwer ist, eine als die zuverlässigste hinzustellen.

Wenn man jedoch den Umstand in Betracht zieht, dass alle wirklich arsenfreie Salzsäure stets zinnhaltig ist, wird man mit der Annahme kaum fehlgehen, dass die Fabriken nach dem Bettendorff'schen Verfahren arbeiten. Für toxikologische Zwecke ist das Beckurts'sche Verfahren zu empfehlen.

Die Prüfung der absolut arsenfreien Salzsäure hat in der Weise zu geschehen, dass man 1—2 Liter auf das spez. Gewicht 1,104 verdünnt, einige Kaliumchloratkrystalle zusetzt und nun in einer echten Porzellanschale unter bisweiligem Zusatz von Wasser (um Bildung von flüchtigem  $\text{AsCl}_3$  zu vermeiden) auf ein kleines Volumen einengt. Diesen Verdampfungsrückstand prüft man im Marsh'schen Apparate unter Verwendung von reinem Zink, wobei nach 10—12stündigem Erhitzen des Glührohres ein Arsenspiegel — und sei er auch noch so schwach — sich nicht zeigen darf.

Bezüglich der von dem Arzneibuch aufgenommenen Prüfung kann das Bedauern nicht unterdrückt werden, dass nicht eine den Marsh'schen Apparat benutzende Prüfung gewählt wurde. Es liegt in der That kein Grund vor, den Apotheker immer mehr von den in der analytischen Chemie gebräuchlichen und bewährten Methoden abzu- drängen.

So lange die Pharm. Germanica II. in Kraft war, galt der Gutzeit'sche Arsennachweis als unübertrefflich, heute greift man auf die Bettendorff'sche Methode zurück. Hoffentlich erleben wir es noch, dass man zu dem Verfahren nach Marsh-Berzelius zurückkehrt.

**Aufbewahrung.** Wie alle Säuren, werde auch die Salzsäure in mit Glasstopfen versehenen Glasgefäßen und zwar vor ammoniakhaltiger Luft möglichst geschützt aufbewahrt. Da sie durch den Einfluss des direkten Sonnenlichtes (s. vorher) unter Bildung von freiem Chlor zersetzt wird, auch eine hohe Dampf-

<sup>1)</sup> Es ist nothwendig, rohe Salzsäure zu nehmen, da die letzten Spuren Arsen nur bei Gegenwart von Verunreinigungen ausfallen, welche mit Schwefelwasserstoff Niederschläge bilden.



spannung besitzt, so bewahre man grössere Vorräthe im Keller an einem schattigen Orte, in der Offizin nicht zu grosse Mengen, am besten in einem besonderen Säureschränken (*Acida signirt*) auf. Das letztere empfiehlt sich schon deshalb, weil Salzsäuredämpfe die Emaille der Standgefässaufschriften beschädigt. Zweckmässig ist es auch, die Säureflaschen auf Porcellanuntersätze zu stellen. Als Schild für Säureflaschen wählt man entweder säurefeste weissrothe Emailleschilder oder Kaehler's patentirte verdeckte Schilder; radirte Emailleschilder sind gleichfalls zulässig. Ausgezeichnete Gefässe liefert Louis Stender in Lammspringe bei Stendal. Dass die Salzsäure vorsichtig aufzubewahren ist, ergibt sich aus dem Text des Arzneibuches.

Beim Bezuge grösserer Mengen von Salzsäure in Ballons empfiehlt es sich, den Inhalt derselben möglichst bald in Flaschen von etwa 5 Litern abzufüllen, da Salzsäure in Ballons allen möglichen Zufälligkeiten ausgesetzt ist.

**Dispensation.** Ist Salzsäure in Mixturen verschrieben, so beachte man, dass die Salzsäure stets der fertigen Mixtur als letzter Bestandtheil zuzusetzen ist, da im umgekehrten Falle alle nach der Salzsäure zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten, z. B. das destillirte Wasser, die Sirupe etc. salzsäurehaltig werden. — Unverdünnte Salzsäure ist stets in Glasstopfengläsern, bez. in Gläsern mit Gummistopfen abzugeben.

**Wirkung und Anwendung.** Im unverdünnten Zustande wirkt Salzsäure auf Haut und Schleimhäute ätzend und ruft, in den Magen gebracht, heftige Magenentzündung hervor. Gegenmittel sind Eiweiss, Milch, Seife; kohlensaure Alkalien sind wegen der heftigen Kohlensäureentwicklung unzweckmässig. — In starker Verdünnung wirkt Salzsäure kontrahirend auf die Gewebe, gährungs- und fäulnisswidrig.

Man verwendet sie äusserlich als Aetzmittel fast gar nicht mehr, nur selten noch in Pinselsäften und Mundwässern bei entzündlichen Processen (Stomatitis) des Zahnfleisches, bisweilen zu reizenden Fussbädern; für letzteren Zweck wird meist die rohe Salzsäure verwendet, aber nur auf ausdrückliche Verordnung des Arztes.

Innerlich giebt man sie in sehr starker Verdünnung (0,5—1,0 : 200) als anregendes, hauptsächlich verdauungbeförderndes, puls- und temperaturherabsetzendes Mittel bei gestörter Verdauung, abnormen Gährungsprocessen im Magen, Sommerdiarrhöen, bei fieberhaften Infektionskrankheiten (Masern, Scharlach etc.), zur Ueberführung einer alkalischen Reaction des Harnes in die saure. — Die unangenehme Einwirkung auf die Zähne kann man durch reichlichen Zusatz von Zuckersäften, oder durch Verordnung mit schleimigen Substanzen (*Decoctum Althaeae*), am besten aber dadurch vermeiden, dass man die Salzsäuremixturen mit Hilfe eines Glasrohres oder Strohhalmes trinken lässt. Zum längeren Gebrauche empfiehlt sich auch die Verwendung in Pillen oder Dragées. 5 g Säure und 5 g Glycerin geben mit 8,5—9 g Traganthpulver eine gute Pillenmasse. Die Pillen sind in Gläsern abzugeben.

**Rauchende Salzsäure, *Acidum hydrochloricum fumans*,** heisst im Handel eine Salzsäure von spez. Gewicht 1,190 und 38,5 Proc. Gehalt an Chlorwasserstoff. Dieselbe findet nahezu ausschliesslich für organisch-synthetische Arbeiten, auch bei der Inversion von Zucker nach Clerget Verwendung.

**Rohe Salzsäure, *Acidum hydrochloricum crudum*** ist von dem Arzneibuch bedauerlicherweise nicht aufgenommen worden. Das wird zur Folge haben, dass in Zukunft arsenfreie rohe Salzsäure im Handel einfach gar nicht mehr erhältlich sein wird. Um so wichtiger ist es für den Apotheker, dass er in Zukunft die von ihm bezogene Salzsäure auf Arsengehalt in der von dem Arzneibuche für *Acidum hydrochloricum* vorgesehenen Weise prüft und Lieferung arsenfreier, roher Salzsäure vorher zur Bedingung macht.

## Acidum hydrochloricum dilutum.

**Verdünnte Salzsäure. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Acidum muriaticum dilutum**  
**Acide chlorhydrique diluée. Dilute hydrochloric acid.**

Eine Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Klare, farblose Flüssigkeit von 1,061 spez. Gewicht, in 100 Theilen 12,5 Theile Chlorwasserstoff enthaltend.

Die verdünnte Salzsäure hat für den Arzt kein Interesse, für den Apotheker die Bedeutung einer Rezepturerleichterung. Da nämlich Salzsäure zum innerlichen Gebrauche meist nur in kleinen Mengen von 1 bis 2 g oder von Bruchtheilen eines Grammes verwendet wird, so zieht es der Apotheker vor, im Interesse der genaueren und bequemen Dosirung an Stelle der verordneten Salzsäure (Acidum hydrochloricum) für Mixturen das doppelte Gewicht verdünnter Salzsäure (Acidum hydrochloricum dilutum) einzuwägen.

Die Darstellung der verdünnten Salzsäure erfolgt in der Regel durch den Rezeptar in der Offizin selbst: Das durch Ausspülen und vollständiges Füllen mit Wasser von Chlorwasserstoffgas befreite Standgefäß wird mit destillirtem Wasser gespült, von den adhärenenden Wassertropfen durch energisches Schwenken befreit, sodann tarirt. Man wägt zunächst destillirtes Wasser, dann das gleiche Gewicht Salzsäure ein und schüttelt um. Würde man die Salzsäure zuerst und hierauf das destillirte Wasser einwiegen, so würde wegen der leichten Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffes der Inhalt des Gefäßes von Aqua destillata chlorhaltig (HCl-haltig) und damit für manche Zwecke unbrauchbar werden. Wenn die verwendete Salzsäure rein war und das richtige spez. Gewicht hatte, so ist eine Prüfung des Präparates, welche sich an diejenige von Acidum hydrochloricum anzulehnen hätte, überflüssig. Um die Richtigkeit der gemachten Wägungen zu kontrolliren, bestimmt man trotzdem zweckmässig das spez. Gewicht. Das letztere soll bei 15° C. = 1,061 sein, entsprechend einem Gehalte von 12,5 Proc. Chlorwasserstoff = H Cl. — Wollte man den Gehalt maassanalytisch prüfen, so würden zur Neutralisation von 5 ccm der verdünnten Salzsäure 18,1—18,2 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein.

**Aufbewahrung:** Da die verdünnte Salzsäure nicht so ätzend wirkt wie die vorher besprochene concentrirte Säure, so ist ihre Aufstellung unter den Separanden nicht vorgeschrieben. Bei dem Vertrauen indess, welches das Arzneibuch der Einsicht des Apothekers gerade bezüglich der Aufbewahrung der Arzneimittel entgegengebracht hat, dürfte es sich empfehlen, auf dem Schilde des Standgefäßes für Acidum hydrochloricum dilutum ein kleines Zeichen, z. B. ein liegendes Kreuz  $\times$  anzubringen zur Erinnerung daran, dass dieses Präparat schliesslich doch nicht zu den absolut harmlosen gehört.

Bezüglich der **Wirkung und Anwendung** gilt für die verdünnte Salzsäure dasjenige, was über die concentrirte Säure unter Acidum hydrochloricum gesagt wurde. Für Pillen benutzt man, wenn nicht besondere Gründe vorliegen, zweckmässiger die concentrirte, nicht die verdünnte Säure.

## Acidum lacticum.

Milchsäure. Acide lactique. Acide nancéique. Acide galactique. Lactic acid.  
Galactic acid.

Klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit von 1,21—1,22 spez. Gewicht, in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung Aldehydgeruch gebend, bei starker Hitze verkohlend und mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrennend.

Milchsäure entwickle bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Fettsäuren und färbe, wenn sie in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Glase über 1 Raumtheil Schwefelsäure geschichtet wird, die letztere nicht. In 10 Theilen Wasser gelöst, darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Silbernitrat- oder Ammoniumoxalatlösung, oder überschüssiges Kalkwasser — durch letzteres auch nicht beim Erhitzen — verändert werden. — 2 ccm Aether dürfen, wenn ihnen [1 ccm Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung erleiden.

**Geschichtliches.** Im Jahre 1780 schied Scheele die Milchsäure als besondere Säure aus der sauren Milch ab, aus deren Geschmack man vordem auf die Anwesenheit von Essigsäure geschlossen hatte. Berzelius wies (1807) die Milchsäure auch in thierischen Substanzen nach. Liebig unterschied zuerst die Fleischmilchsäure von der Gährungsmilchsäure. Die Darstellung der Milchsäure aus Alanin (Amidopropionsäure,  $C_3H_7NO_2$ ) wurde von Strecker, die aus dem Propylenglykolalkohol von Wurtz entdeckt. Um die Aufklärung der interessanten Isomerieverhältnisse hat sich besonders Wislicenus verdient gemacht.

Die **verschiedenen Milchsäuren.** Man unterscheidet gegenwärtig drei verschiedene Milchsäuren und zwar:

- 1) Die Aethyliden- oder Gährungsmilchsäure,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$ , welche auch schlechthin „Milchsäure“ oder „gewöhnliche Milchsäure“ genannt wird. Sie ist optisch inaktiv ( $0^\circ$ ).
- 2) Die Para- oder Fleischmilchsäure. Dieselbe ist chemisch genau wie die vorige zusammengesetzt, aber optisch aktiv ( $r^\circ$ ).
- 3) Die Aethylenmilchsäure,  $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ , welche, wie die angegebene Formel zeigt, von den beiden oben erwähnten in ihrer chemischen Konstitution abweicht.

Von diesen verschiedenen Milchsäuren ist die am häufigsten und in den grössten Mengen vorkommende, zur Zeit auch wichtigste, die Gährungsmilchsäure. Diese findet sich sehr häufig im Magensaft und im Mageninhalt, ferner im Dünndarm, ausserdem ist sie noch mit einiger Sicherheit in der grauen Substanz des Gehirns (Gscheidlen) aufgefunden worden. Bei Magenkatarrhen, sowie nach dem Tode ist die Menge der Milchsäure im Mageninhalt erheblich vermehrt.

Sie entsteht in besonders reichlicher Menge immer dann, wenn zucker- oder stärkehaltige Flüssigkeiten bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Eiweissstoffen der Gährung unterliegen. Daher ist Milchsäure ein wesentlicher Bestandtheil der sauren Milch, des Sauerkräutes, der sauren Gurken, deren sauren Geschmack sie bedingt. Aus dem nämlichen Grunde erklärt sich die Anwesenheit der Milchsäure in der Lohbrühe, in Auszügen von Kleie (in

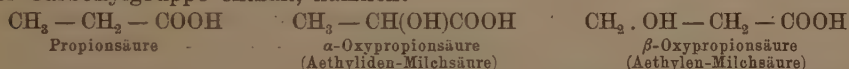


Kleienbädern), in den bei der Stärkefabrikation abfallenden Abwässern, in dem bei der Spiritusfabrikation hinterbleibenden Phlegma u. s. w.

Die Fleischmilchsäure oder Paramilchsäure ist von Liebig im Muskelfleische (Fleischsaft) aufgefunden worden, daher auch im Fleischextrakt enthalten. Ferner hat man sie nachgewiesen in der Galle, im Blute und bei gewissen pathologischen Zuständen im Harne, z. B. bei Phosphorvergiftung, bei Leberatrophie, Osteomalacie, und bei Trichinosis.

Die Aethylenmilchsäure ist bis jetzt natürlich vorkommend noch nicht<sup>1)</sup> beobachtet worden; sie muss vielmehr auf dem Wege der Synthese dargestellt werden. Wenn in den nachfolgenden Ausführungen von Milchsäure schlechthin die Rede ist, so ist darunter die Aethyliden- oder Gährungsmilchsäure zu verstehen.

**Chemie.** Die Milchsäuren leiten sich von der Propionsäure dadurch ab, dass ein ausserhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch eine OH-Gruppe ersetzt ist. Sie sind deshalb auch als Oxypropionsäuren zu bezeichnen. — Bei Betrachtung der Formel der Propionsäure zeigt es sich, dass zwei chemisch verschiedene Oxypropionsäuren zu erwarten sind, je nachdem die Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch die Hydroxylgruppe in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe oder in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Propionsäure erfolgt. Diese beiden isomeren Säuren unterscheidet man als  $\alpha$ -Oxypropionsäure und  $\beta$ -Oxypropionsäure, und zwar bezeichnet man als  $\alpha$ -Säure diejenige, welche die OH-Gruppe nahe der Carboxylgruppe, als  $\beta$ -Säure diejenige, welche die OH-Gruppe entfernter von der Carboxylgruppe enthält, nämlich:



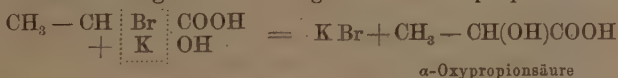
Diese beiden ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Oxypropionsäuren führen auch noch die Vulgar-namen Aethyliden- und Aethylen-Milchsäuren.

I. Aethyliden-Milchsäure,  $\alpha$ -Oxypropionsäure, gewöhnliche inaktive Milchsäure, Acidum lacticum.

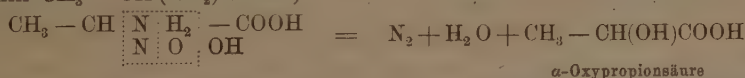
**Bildung:** 1) Durch Oxydation des zugehörigen primären Alkohols d. i. des  $\alpha$ -Propylenglykols mit Salpetersäure



### 2) Durch Einwirkung von Kalilauge auf $\alpha$ -Brompropionsäure



3) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\alpha$ -Amidopropionsäure  
( $\alpha$ -Alanin  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ )



4) Aus Acetaldehyd und nascirender Blausäure entsteht Milchsäurenitril, welches durch Kochen mit Wasser in Milchsäure und Ammoniak übergeführt werden kann



<sup>1)</sup> Nach anderen Angaben soll sie neben der Paramilchsäure in der Fleischflüssigkeit vorkommen.

Nach Purdie und Walker besteht die gewöhnliche (inactive) Milchsäure aus gleichviel Molekülen Rechts- und Linksmilchsäure, welche durch die Strychninsalze getrennt werden können.

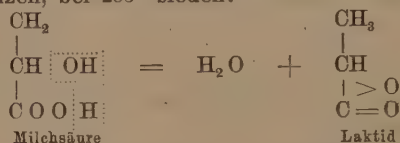
Von Wichtigkeit sind die Veränderungen, welche die (Gährungs-)Milchsäure beim Erhitzen, bei Einwirkung wasserentziehender Mittel und bei der Oxydation erleidet:

Milchsäure ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Erhitzt man sie auf 130 bis 140° C., so wird extramolekular Wasser abgegeben. 2 Mol. Milchsäure verlieren 1 Mol. Wasser, und es bildet sich Dilaktylsäure, eine in Wasser wenig lösliche, zähe Masse, die beim Erhitzen mit Wasser wieder in Milchsäure übergeht.

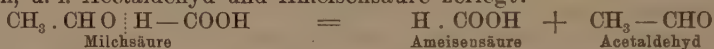


2 Mol. Milchsäure

Erhitzt man Milchsäure dagegen auf 150° C., so wird intramolekular Wasser abgegeben; 1 Mol. Milchsäure verliert 1 Mol. H<sub>2</sub>O, es entsteht das Laktid (= Milchsäureanhydrid); rhombische Tafeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 124,5° schmelzen, bei 255° sieden:



Mit konzentrierter Schwefelsäure lässt Milchsäure in der Kälte sich ohne Zersetzung mischen; beim Erwärmen erfolgt Zersetzung unter Schwärzung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Milchsäure in ihre Komponenten, d. i. Acetaldehyd und Ameisensäure zerlegt:



Die nämliche Zersetzung erfolgt durch Einwirkung oxydirender Agentien: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Milchsäure entsteht ein deutlicher Geruch nach Acetaldehyd, während die abgespaltene Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert wird. — Bei Einwirkung von Chromsäure tritt der Geruch nach Essigsäure auf; jedenfalls, weil das entstehende Aldehyd sofort in Essigsäure übergeführt wird.

II. Fleischmilchsäure, Para-Milchsäure, optisch aktive Milchsäure, ist chemisch von der vorigen nicht verschieden. Sie giebt die nämlichen chemischen Reaktionen wie die Aethylidenmilchsäure; über die unterscheidenden Merkmale s. w. unten. Sie entsteht angeblich durch ein besonderes Ferment, den *Bacillus acidi paralactici*.

III. Aethylenmilchsäure,  $\beta$ -Oxypropionsäure, Hydrakrylsäure: Bildung: 1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd(hydrat) auf  $\beta$ -Jodpropionsäure:



Jodsilber

2. Durch Kochen von Akrylsäure mit überschüssiger Natronlauge unter Wasseraufnahme



3. Aus Aethylenchlorhydrin und Cyankalium entsteht das Nitril der Aethylenmilchsäure,







eine für die ganze Dauer des Gährungsprozesses hinreichende Menge in Wasser unlöslicher basischer Substanzen, z. B. Zinkoxyd, Calciumkarbonat hinzu, oder man neutralisirt in bestimmten Zeiträumen (1—2mal täglich) die jedesmal entstandene Milchsäure durch wasserlösliche basische Substanzen, z. B. durch Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat. Ein nicht allzuhoher Alkaligehalt der Gährflüssigkeit beeinflusst die Gährung nicht in ungünstiger Weise.

Diese Vorbemerkungen werden hinreichen, um den Mechanismus der verschiedenen zur Milchsäuredarstellung gegebenen Vorschriften verstehen zu lernen. Zur Vergährung gelangt in allen Fällen Zucker, und zwar entweder Milchzucker oder Traubenzucker, auch invertirter Rohrzucker. Die zur Milchsäuregährung nothwendigen Eiweissstoffe werden durch Zusatz von (saurer) Milch gedeckt. In der letzteren ist auch das Milchsäureferment enthalten, event. kann man auch das Ferment in Gestalt von faulem (reifem) Käse zufügen.

Zum Neutralisiren der entstandenen Milchsäure benutzt man Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, und erhält als Endprodukt milchsaures Natrium = Natriumlaktat. Dieses setzt man mit berechneten Mengen Chlorzink zu Zinklaktat und Chlornatrium um und scheidet aus dem reinen Zinklaktat die freie Milchsäure durch Schwefelwasserstoff ab.

Oder man benutzt zum Neutralisiren Calciumkarbonat (Kreide), zerlegt das entstandene Calciumlaktat durch Schwefelsäure, bindet durch Einwirkung von Zinkoxyd die entstandene Milchsäure wieder an Zink und zerlegt das so erhaltene Zinklaktat wiederum mit Schwefelwasserstoff.

Oder man verwendet zur Neutralisation direkt Zinkoxyd und erhält dann direkt Zinklaktat, welches, wie angegeben, weiter verarbeitet wird. Man sieht, der Tric besteht immer in der Gewinnung des durch Krystallisation leicht rein zu erhaltenden Zinklaktates. Von den nachfolgenden Vorschriften führt No. I ziemlich mühelos zu einer den Anforderungen genügenden Milchsäure; No. II ist etwas umständlicher.

I. Man löst 3 kg Zucker (*Saccharum album*) und 15 g Weinsäure in 17 Litern warmen Wassers auf und lässt diese Lösung zwei Tage stehen, damit der Rohrzucker invertirt, d. h. in ein Gemenge von Dextrose und Lävulose (Invertzucker) umgewandelt werden kann. Alsdann fügt man 100 g alten Käse und 1200 g käufliches Zinkoxyd hinzu, welche in 4 Litern saurer Milch vertheilt sind, und lässt das Ganze unter öfterem Umrühren 8—10 Tage bei 25—35° C. stehen. Die Gährung gilt als beendet, wenn die ursprünglich dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei verwandelt. Derselbe besteht aus Krystallen von milchsaurem Zink (Zinklaktat), welchen etwas Mannit beigemengt ist. Man bringt die Masse durch Erhitzen bez. Aufkochen wieder in Lösung, filtrirt und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt, dann in Wasser gelöst und die wässrige Lösung nun mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgase gesättigt:



Es fällt weisses Zinksulfid (Schwefelzink) aus, die vorher an Zink gebundene Milchsäure wird in Freiheit gesetzt und ist jetzt in wässriger Auflösung vorhanden. Man lässt absetzen, filtrirt vom Zinksulfid ab und dampft die wässrige Milchsäurelösung bis zur Konsistenz eines dünnen Sirups ab. Da der letztere in der Regel noch etwas Mannit und Zinklaktat enthält, so löst man ihn nach dem Erkalten in Aether auf, wobei Zinklaktat und Mannit ungelöst zurückbleiben. Man entfernt darauf den Aether durch Destillation und bringt die ätherfreie Milchsäure durch Eindampfen auf ein spez. Gewicht von etwa 1,24, worauf man sie nach dem Erkalten auf das geforderte spez. Gewicht von 1,21 bis 1,22 einstellt. (Lautemann.)

II. Man lässt anderthalb Liter entrahmte Milch sauer werden und gerinnen, bringt sie auf ein locker gewebtes leinenes Kolirtuch, mischt dann die im Kolatorium zurückgebliebene Käsemasse mit 3 Liter destillirtem Wasser und giebt dieses Gemisch wiederum auf das Kolirtuch. In den vereinigten trüben Kolaturen werden nun unter gelinder Erwärmung 200 g gepulverter Milchzucker gelöst. Nach Zusatz von 100 g Natriumbikarbonat in grösseren Stücken wird das Gemisch in einem unbedeckten Topfe oder Glashafen an einen Ort gestellt, dessen Temperatur sich zwischen 25—35°

bewegt. Nach einem Tage rührt man um und prüft mit Lackmuspapier, ob etwa Säure vorwaltet. Die letztere Prüfung muss alle Morgen und Nachmittage geschehen. Sobald die Flüssigkeit nach dem Umrühren sauer reagirt, setzt man jedesmal 50 g Natriumbikarbonat in Stücken hinzu. Die Gährung dauert ungefähr eine Woche. Wenn nach einem Natriumbikarbonatzusatz nach Verlauf von 24 Stunden ein Sauerwerden nicht eingetreten ist, kann die Umwandlung des Zuckers in Milchsäure als vollendet angesehen werden. Die ganze Gährflüssigkeit wird nun mit ca. 30 g oder soviel Salzsäure versetzt, dass deutlichsaure Reaktion eintritt, dann in einem blanken kupfernen Kessel bis zum Aufkochen erhitzt, sofort noch kochend heiss kolirt und das Kolirtuch mit nur wenig kochend heissem Wasser nachgewaschen. Die Kolatur dampft man im Wasserbade zur Dicke eines dünnen Sirups ein und durchschüttelt den erkalteten Rückstand in einer Flasche mit dem sechsfachen Volum Weingeist von 90 Proc. Nach dem Absetzen hebt man mittelst eines Hebers die weingeistige Schicht ab und durchschüttelt den Rückstand wiederum mit einem ebenso grossen Volumen, aber verdünntem Weingeist von ca. 75 Proc. und lässt absetzen. Die vereinigten weingeistigen Lösungen werden filtrirt, ihrem Gewichte nach bestimmt, und davon 20 g abgedampft und im Wasserbade eingetrocknet. Der gut ausgetrocknete Rückstand ist Natriumlaktat, welches man noch warm wägt, um aus seinem Gewichte die Menge Natriumlaktat in der ganzen Lösung zu berechnen. Bei Vorhandensein von je 100 Natriumlaktat löst man 38 reines Zinkweiss in ca. 135 g einer 25procentigen reinen Salzsäure, filtrirt durch Glaspulver und dampft diese Chlorzinklösung auf ihr halbes Volum ein, um sie dann jener weingeistigen Natriumlaktatlösung zuzusetzen. — Natriumlaktat und Zinkchlorid setzen sich nun zu Zinklaktat und Natriumchlorid um. Lässt man nun die Mischung einige Tage stehen, so sondert sich das entstandene Zinklaktat vollständig ab. Man sammelt dasselbe in einem Kolirtuche, lässt es abtropfen, wäscht es mit etwas Weingeist aus, giebt es nochmals in ein Gefäss, mischt es darin mit ungefähr dem vierfachen Volumen verdünntem Weingeist (von 0,89 spez. Gewicht), bringt es nach 12stündigem Stehen und öfterem Umschütteln auf ein reines Kolatorium, lässt abtropfen, wäscht mit etwas verdünntem Weingeist nach und presst es endlich aus. Das auf diese Weise bis auf geringe Mengen von Chlornatrium, Chlorzink und Mannit befreite Zinklaktat wird nun durch Krystallisation gereinigt, indem man es in ca. der 8fachen Menge kochend heissem, destillirtem Wasser löst, heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Mutterlauge dampft man auf den dritten Theil des Volumens ab und lässt sie krystallisiren. Die letzte Mutterlauge giesst man weg. Nachdem man das krystallisirte Zinklaktat mit verdünntem Weingeist abgewaschen hat, löst man es in der 40—50fachen Menge heissem, destillirtem Wasser und leitet bis zur Sättigung durch die warme Lösung Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit dampft man nun in einem Porzellengefäss im Wasserbade so lange ein, als daraus noch Wasserdämpfe aufsteigen. Der sirupdicke Rückstand ist Milchsäure und gewöhnlich farblos, auch frei von Chlorzink und Chlornatrium, wenn das Auswaschen des Zinklaktats mit der vorgeschriebenen Sorgfalt geschah. Wäre die Säure mehr als gelblich gefärbt, so löst man sie in ihrer 2fachen Menge kaltem Weingeist und digerirt sie mit gereinigter kalkfreier Knochenkohle etc. Diese Vorschrift ist etwas umständlich, aber sie bietet den Vortheil, eine reine Milchsäure zu gewinnen.

III. Nach Bensch werden 3 kg Zucker mit 15 g Weinsäure in 13 Litern heissem Wasser gelöst. Nach einigen Tagen werden 100 g alter Käse und 1500 g Schlammkreide, in 1 Liter entrahmter saurer Milch vertheilt, zugegeben und die Mischung unter öfterem Umrühren bei 25—35° C. stehen gelassen. Nach 8—10 Tagen hat sich die Flüssigkeit in einen Brei von Calciumlaktat verwandelt. Man bringt dasselbe durch Erhitzen mit 10 Liter Wasser in Lösung, kolirt, dampft die Kolatur bis zur Sirupdicke ab und lässt krystallisiren. Das ausgeschiedene Calciumlaktat wird durch Umkrystallisiren gereinigt, darauf durch Schwefelsäure in wässriger Lösung zersetzt (auf 100 Th. Calciumlaktat = 33 Th. Schwefelsäure). Die vom ausgeschiedenen Gips getrennte Milchsäurelösung wird mit Zinkoxyd gesättigt, das gebildete Zinklaktat durch Einengen zur Krystallisation gebracht und wie sub I weiter verarbeitet. Diese Vorschrift ist von Lautemann in die sub I angegebene umgeändert worden.

IV. Nach Kiliani kann Milchsäure auch durch einfache Spaltung von Rohrzucker erhalten werden: 500 g Rohrzucker, 250 g Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (aus 3 Th. Acid. sulfuricum und 4 Th. Wasser gemischt) werden 3 Stunden lang auf 50° erhitzt, wodurch der Zucker invertirt wird. Nach dem Abkühlen fügt man 400 ccm Natronlauge (1+1) in Portionen von 50 ccm zu und erhitzt so lange auf 60—70°, bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Nach dem Abkühlen säuert

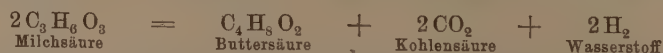
man mit der oben benutzten Schwefelsäure an, lässt das Natriumsulfat in der Kälte möglichst herauskrystallisiren und fügt schliesslich das mehrfache Volumen Alkohol hinzu. Nach dem Absetzen wird das Filtrat in 2 Hälften getheilt. Die eine wird in der Wärme mit Zinkkarbonat neutralisirt, darauf heiss filtrirt und die zweite Hälfte zugegeben. Nach 36 stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Zinklaktat gesammelt und wie sub I weiter verarbeitet.

**Milchsäuregährung.** Die Milchsäuregährung ist ein physiologischer Prozess, dessen Einzelheiten in noch tieferes Dunkel gehüllt sind als diejenigen der etwas besser gekannten weinigen Gährung. Zu Milchsäure können vergohren werden: Milhzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Mannit, Sorbit, Inosit. Milhzucker und Rohrzucker erfahren vorher jedenfalls eine Umwandlung in Glukosen. Spontan wird Milchsäuregährung am häufigsten beobachtet beim Sauerwerden der Milch; das Auftreten von Milchsäure ist ein wichtiges Moment bei der Bereitung des Brotes, bei der Säuerung der Stärkeabwässer u. dergl. Das Temperaturoptimum liegt bei 25–35° C.; nothwendig ist ferner, wie schon erwähnt wurde, dass die entstehende Milchsäure möglichst bald abgestumpft wird. S. Darstellung. Der chemische Verlauf der Milchsäuregährung wird in der Regel durch die sehr einfache Gleichung:

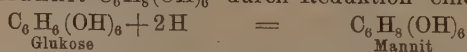


ausgedrückt, d. h. 1 Mol. Zucker (Glukose) soll glatt in 2 Mol. Milchsäure zerfallen. Es wird mit dieser Interpretation aber weiter angenommen, dass Kohlensäure, deren Auftreten bei der Gährung doch immer zeigt, dass der zu vergärende Körper sehr energischen Veränderungen unterliegt, nicht gebildet wird, und wenn diese Annahme zutreffend wäre, müsste die Frage aufgeworfen werden, ob man diese Bildung der Milchsäure überhaupt noch mit dem Namen „Gährung“ bezeichnen dürfe, die doch immer das sichtbare Entweichen von Gasen voraussetzt. Thatsächlich verläuft nun die Milchsäuregährung nicht ganz so einfach, wie dies angegeben wurde. Bei der gewöhnlichen Milchsäuregährung wird nämlich regelmässig das Auftreten von Kohlensäure beobachtet, deren Bildung in der erwähnten Gleichung nicht vorgesehen ist. Allerdings liegt unter diesen Umständen der Einwurf nahe, diese Kohlensäureentwicklung könne durch Nebengährungen bedingt sein, welche mit der Milchsäuregährung nichts gemeinsam haben. Indessen Hueppe hat beobachtet, dass Kohlensäureentwicklung auch dann stets eintritt, wenn Zuckerlösungen der Einwirkung von Reinkulturen des Milchsäurefermentes ausgesetzt werden, so dass damit so ziemlich der Beweis erbracht ist, dass die Milchsäuregährung in einer etwas komplizirteren, noch unbekannten Weise sich abspielt. Hierfür spricht des Weiteren auch der Umstand, dass neben der Milchsäure auch noch andere Gährungsprodukte auftreten: Alkohol, Buttersäure, Mannit, Gummi, obgleich bei diesen die Wahrscheinlichkeit ausserordentlich gross ist, dass sie entweder sämmtlich oder doch zum Theil von Organismen gebildet werden, welche mit der Milchsäuregährung nichts zu thun haben.

Bleibt die freie Milchsäure oder milchsäure Salze (z. B. Calciumlaktat) enthaltende Gährflüssigkeit längere Zeit sich selbst überlassen, so wird die Milchsäure in Buttersäure übergeführt, wobei Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt werden:



Das Auftreten von Wasserstoff deutet darauf hin, dass der sich stets als Nebenprodukt bildende Mannit  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$  durch Reduktion einer Glukose entsteht



Als die Ursache der Milchsäuregährung müssen nach dem heutigen Stande der Wissenschaft Mikroorganismen angesehen werden. Indessen ist die Fähigkeit, aus Kohlehydraten Milchsäure zu erzeugen, nicht etwa auf eine



Bakterienart beschränkt, vielmehr kommt sie voraussichtlich einer ziemlich grossen Zahl von Bakterienarten zu. Bekannt ist die Fähigkeit, Milchsäure zu produzieren, für die sämtlichen Eiterpilze, besonders die *Staphylokokken*, ferner für den *Bacillus oxytocus perniciosus*, das *Bacterium coli commune* und *Bact. lactis aërogenes*, den *Bac. prodigiosus*. Trotzdem wird, und zwar mit Recht, ein besonderer Mikroorganismus als Milchsäurebacillus κατ' ἐξοχήν *Bacillus acidilactici* bezeichnet, weil man ihn als die Ursache des spontanen Gerinnens der Kuhmilch, also der am häufigsten in die Erscheinung tretenden Milchsäuregährung, kennen gelernt zu haben glaubt.

Der *Bacillus acidilactici* Hueppe bildet kurze dicke Zellen, welche mindestens  $\frac{1}{2}$ mal länger als breit sind und meist zu 2, selten zu 4 aneinanderhängen. Sie haben keine Eigenbewegung, erzeugen aber Sporen und sind Aëroben, d. h. sie bedürfen zu ihrer Entwicklung des Sauerstoffes. Das Temperaturoptimum liegt zwischen 35° und 42°, bei 45,4° hört die Gährung auf. Ausser diesem Bacillus haben, wie schon erwähnt wurde, noch eine ganze An-



Fig. 24. a. *Bacillus acidilactici*, b. *Bacillus butyricus*, d. Derselbe in Spindel- und Kaulquappenform. c. Sporen in Keimung begriffen. 1000fache lineare Vergrösserung.

zahl anderer Kokken und Bacillen die Fähigkeit, Milchsäuregährung zu erregen, aber der erwähnte *B. acidilactici* ist der wichtigste und verhältnissmässig am besten bekannte. Aus saurer Milch hat z. B. Marpmann allein 4 Mikroorganismen isolirt, welche sämtlich Milchsäuregährung erregen.

Vor wenigen Jahren noch wurde als der Träger der Milchsäuregährung die sog. Gliederhefe oder Milchsäurehefe „*Oidium lactis Fresenius*“ angesehen, ein den Uebergang von den Sprosspilzen zu den Schimmelpilzen darstellender Fadenpilz. Obgleich derselbe fast in jeder Milch vorkommt, so kann ihm doch ein Einfluss auf die Milchsäuregährung nicht nachgewiesen werden.

Als die Ursache der Buttersäuregährung sind gleichfalls mehrere Bakterienarten anzusehen, unter denen der von Prazmowski beschriebene *Bacillus butyricus*, *Clostridium butyricum* der am wenigsten unbekannte ist. Derselbe bildet Stäbchen von 3–10  $\mu$  Länge und etwa 1  $\mu$  Breite, die häufig in Ketten oder scheinbar ungegliederten Fäden zusammenliegen, kürzere Stäbchen verdicken sich häufig in der mittleren Region und nehmen Spindelform, auch Kaulquappenform an. Die Stäbchen bilden Sporen, welche wieder zu Stäbchen auskeimen. Es scheint, als ob dieser (übrigens anaërobe) *Bacillus butyricus* identisch ist mit dem *Bacillus subtilis Pasteur* und dem *Bacillus amylobacter*, welcher die wichtige Eigenschaft haben soll, Cellulose zu vergähren. (Siehe Figur.)

Die Para-Milchsäure (Fleischmilchsäure) ist nach Nencki und Sieber das Stoffwechselprodukt eines besonderen Mikroorganismus, des *Mikrococcus acidi paralactici*, den diese Forscher zuerst aus den Geschwülsten rauschbrandkranker Thiere isolirt haben. (Wiener Monatsh. X 1889, Heft 7.)

**Eigenschaften** der Milchsäure des Arzneibuches. Da sich die Milchsäure ohne Zersetzung (Uebergang in Dilaktylsäure oder Laktid, s. unter Chemie) in wasserfreiem Zustande nicht darstellen lässt, so hat das Arzneibuch eine wasserhaltige Milchsäure aufgenommen, welche bei dem geforderten spez. Gewicht von 1,21—1,22 rund 75 Proz. Milchsäure  $C_3H_6O_3$  enthält.

Die Milchsäure des Arzneibuches ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, geruchlose, sirupdicke, etwas hygroskopische, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, von 1,21 bis 1,22 spez. Gewicht, in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar, dagegen unlöslich in Petroleumbenzin, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Platinblech entweicht zunächst Wasser, dann treten saure Dämpfe auf. Bei stärkerem Erhitzen entzündet sich die Milchsäure, ohne zu verkohlen und verbrennt mit nichtleuchtender Flamme etwa wie Alkohol, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. (Vergl. hierzu die unzutreffenden Angaben des Textes, S. 112.)

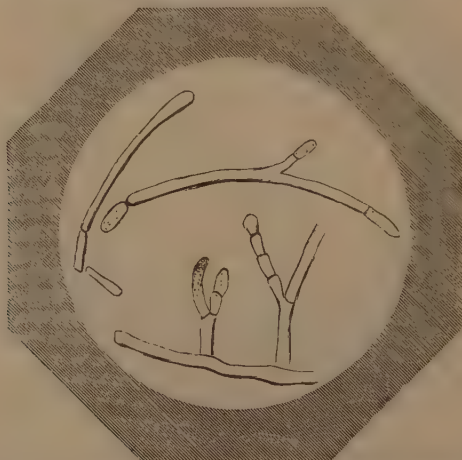


Fig. 25. *Oidium lactis* bei 200 facher linearer Vergrößerung.

In chemischer Hinsicht ist die Milchsäure eine Säure, und da sie nur eine Karboxylgruppe —  $COOH$  enthält, eine einbasische Säure. Ihr Molekulargewicht ist = 90 und in diesem Falle zugleich das Aequivalentgewicht; 1 cem Normal-Kalilauge sättigt 0,09 g Milchsäure. Die Salze der Milchsäure heissen Laktate und entsprechen im Allgemeinen der Formel  $CH_3 \cdot CH(OH)COOM$ , wenn  $M$  ein einwerthiges Metallatom ist. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich; einige sind so leicht löslich, dass sie der Ueberführung in feste Form Schwierigkeiten entgegensetzen, wie dies z. B. bei dem Natriumlaktat der Fall ist. Von ihnen sind folgende pharmazeutisch wichtig:

Natriumlaktat, *Natrium lacticum*,  $CH_3 \cdot CH(OH)COONa$  amorph, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Kaliumlaktat, *Kalium lacticum*,  $CH_3 \cdot CH(OH)COOK$ , amorph, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich.

Ammoniumlaktat, *Ammonium lacticum*,  $CH_3 \cdot CH(OH)COO \cdot NH_4$  wie die vorigen.

Calciumlaktat, *Calcium lacticum*,  $[CH_3 - CH(OH)COO]_2Ca + 5H_2O$ , feine Nadeln, in 10 Th. Wasser löslich.

Magnesiumlaktat, *Magnesium lacticum*,  $[CH_3 - CH(OH) - COO]_2Mg + 3H_2O$ . Prismatische Krystalle, in 28 Th. kaltem Wasser löslich.

Zinklaktat, *Zincum lacticum*,  $[\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$ , vierseitige, rhombische Säulen, in 60 Th. kaltem Wasser löslich, in Alkohol wenig löslich. Das am besten krystallisierende und daher charakteristischste milchsaure Salz.

Ferrolaktat, *Ferrum lacticum*,  $[\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ , grünlich weisse nadelförmige Krystalle, in 40 Th. kaltem Wasser löslich, in Alkohol wenig löslich. S. den Aufsatz *Ferrum lacticum*.

Da die Milchsäure keine unlöslichen Salze bildet, auch durch einfache Operationen färbende Verbindungen nicht eingeht, so gehört sie zu den reaktionsarmen Säuren. Zu ihrer Charakteristik ist man angewiesen auf ihre sirupartige Beschaffenheit, auf das Auftreten von Aldehydgeruch bei der Behandlung mit Kaliumpermanganatlösung und schliesslich noch auf die Eigenschaften ihres Zinksalzes. Die nachstehende für die Milchsäure bisweilen als charakteristisch angegebene Reaktion:

„Vermischt man 10 ccm einer 4prozentigen Karbolsäurelösung mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Eisenchlorid, so erhält man eine blauviolette Färbung, welche durch geringe Mengen von Milchsäure in Gelb übergeht“ entbehrt jeder Eigenart, da auch zahlreiche andere Säuren diesen Farbumschlag bewirken.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktionen giebt das Arzneibuch an: Die sirupöse Beschaffenheit, das spez. Gewicht von 1,21 bis 1,22 und das Auftreten von Aldehydgeruch beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung.

Zur Ausführung der letzteren Prüfung vermischt man in einem Probirglase 3–5 ccm Milchsäure mit etwa der doppelten Raummenge Kaliumpermanganatlösung und erwärmt schwach über direkter Flamme. Nach kurzer Zeit macht sich der eigenthümliche Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Vergl. hierüber unter Chemie S. 114.

Die Prüfung auf Reinheit erstreckt sich auf den Nachweis von riechenden oder färbenden Verunreinigungen, Zucker, Metallen, Schwefelsäure, Salzsäure, Calciumverbindungen, Weinsäure, Citronensäure, Mannit und wird wie folgt ausgeführt:

1) Die Milchsäure sei klar, farblos oder (in dickeren Schichten) schwach gelblich, ferner (in starker Verdünnung) von rein saurem Geschmacke und geruchlos. Der Schwerpunkt ist hier auf die letzten beiden Anforderungen: „rein saurer Geschmack und Geruchlosigkeit“ zu legen. Würde nämlich die Milchsäure Buttersäure enthalten, so würde der Geschmack nicht rein sauer, und bei einem Gehalte von Buttersäure oder Essigsäure würde die Milchsäure auch nicht geruchlos sein, sondern entweder nach Essigsäure oder Buttersäure, im letzteren Falle ranzig, riechen. Verschärft wird diese Prüfung noch durch die weitere Forderung, dass Milchsäure auch beim gelinden Erwärmen keinen Geruch nach Fettsäuren entwickeln soll. Man wird zweckmässig 10–20 ccm Milchsäure in ein kleines Bechergläschen bringen, den Inhalt im Wasserbade auf 60°–80° erwärmen und während des Erwärmens die Geruchsprobe anstellen. Es darf auch hierbei kein Geruch nach Essigsäure oder Buttersäure auftreten, denn diese dürfte das Arzneibuch unter der etwas allzu chemischen Bezeichnung „Fettsäuren“ verstanden wissen wollen. Sie verbrenne ferner, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu hinterlassen (unorganische Verunreinigungen, z. B. Natrium-, Calcium-, Zinkverbindungen).

2) Man spüle ein sauberes Probirrohr mit Schwefelsäure aus, beschicke es mit 2 ccm farbloser reiner konz. Schwefelsäure und schichte auf diese mittels einer Pipette vorsichtig 2 ccm Milchsäure. Es darf nach einiger Zeit, also etwa nach 10 Minuten, eine Braunfärbung sich nicht zeigen, andernfalls könnte eine Verunreinigung durch Zucker vorliegen. Wichtig bei dieser Prüfung ist es, dass dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird, da in der Hitze auch eine reine Milchsäure die Schwefelsäure dunkel färbt. (S. S. 114.)

3) Die mit 10 Theilen Wasser verdünnte Milchsäure soll folgendes Verhalten zeigen, wobei jedesmal 10 ccm der wie angegeben verdünnten Säure zu



verwenden sind: a) Sie werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert: ein sofort entstehender Niederschlag zeigt Verunreinigung durch Metalle an und zwar ein dunkler Niederschlag = Kupfer oder Blei, weisser Niederschlag = Zink. b) Sie werde durch Baryumnitratlösung nicht verändert; eine weisse Trübung würde Schwefelsäure anzeigen, welche der Darstellung entstammen kann. c) Sie darf durch Silbernitratlösung keine Veränderung erleiden. Eine weisse Trübung würde Salzsäure anzeigen, welche gleichfalls der Darstellung entstammen kann. d) Sie werde auch nicht durch Ammoniumoxalatlösung verändert; eine Trübung würde Calciumverbindungen anzeigen. Uebrigens ist die Beobachtung hier nach etwa 10 Minuten zu machen, da in der sauren Flüssigkeit Spuren von Calciumsalzen nicht sofortige Trübung verursachen. e) Sie werde endlich durch überschüssiges Kalkwasser weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen verändert. Eine in der Kälte eintretende Trübung würde auf Oxalsäure oder Weinsäure, eine erst nach dem Erhitzen sich einstellende Trübung dagegen auf Citronensäure hinweisen. Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf Folgendes hinzuweisen: Nach der Vorrede S. XXII sub 8 sollen, wenn nichts anderes bestimmt ist, qualitative Prüfungen jedesmal mit 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit angestellt werden. In diesem Falle wären für rund 1 g Milchsäure je nach der Stärke des Kalkwassers 150–200 ccm Kalkwasser erforderlich.

4) 2 ccm Aether dürfen, wenn ihnen 1 ccm Milchsäure tropfenweise zugemischt wird, weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung erleiden. Diese Prüfung richtet sich in erster Linie gegen das Vorhandensein von Mannit, welcher durch den Gährungsprozess neben der Milchsäure entsteht und in Aether unlöslich ist, während Milchsäure in jedem Verhältnisse mit Aether mischbar ist. Zu gleicher Zeit aber würden sich auch (der gleichfalls in Aether unlösliche) Zucker und ebenso etwa beigemischtes Glycerin dadurch zu erkennen geben, dass die Mischung nicht klar und blank ausfällt, sondern trübe, emulsionsartig aussieht und nach einiger Zeit womöglich feste Ausscheidungen (von Mannit oder Zucker) erkennen lässt. Das Arzneibuch sagt nun, 2 ccm Aether dürfen bei tropfenweisem Zusatz von 1 ccm Milchsäure weder vorübergehend noch dauernd eine Trübung erleiden. Es wäre vielleicht zweckmässig gewesen, hinzuzufügen, auch dürfen sich nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$  Stunde feste Ausscheidungen nicht zeigen.

Auf Glycerin kann man auch in der Weise prüfen, dass man die Milchsäure mit einem Ueberschuss von Zinkoxyd zur Trockne bringt und nun den trocknen, aus Zinklaktat + Zinkoxyd bestehenden Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibt das Glycerin als süsser Sirup.

**Aufbewahrung.** Da Milchsäure keine ätzende Säure ist, so könnte sie in Glasgefässen mit Korkstopfen aufbewahrt werden. Indessen sind doch Glasstopfen vorzuziehen, weil die Milchsäure aus den Korken organische Bestandtheile ausziehen könnte, wodurch sie selbst Färbung annehmen und sich auch mit Schwefelsäure nicht mehr ohne Färbung mischen lassen würde. Wegen ihrer Neigung, Wasser und Ammoniak aus der Luft aufzunehmen, werde sie in gut geschlossener Flasche aufbewahrt. Man beachte übrigens, dass Milchsäure hygroscopisch ist.

**Wirkung und Anwendung.** Die Milchsäure zeigt die Wirkung der Säuren im Allgemeinen: In concentrirtem Zustande wirkt sie auf Schleimhäute schwach ätzend. Man benutzt sie daher äusserlich als Aetzmittel und in Form von Inhalationen bei verschiedenartigen Affektionen der Rachen- und Nasenhöhle (Leukoplakie), auch zum Auflösen diphtheritischer Membranen. Gelegentlich dient sie auch einmal zum Entfernen des Weinstein von den Zähnen. Innerlich in sehr starker Verdünnung (1 : 100 bis 150) gilt sie als ein die Verdauung unterstützendes Mittel, doch wird sie verhältnissmässig selten verordnet, sondern sehr viel häufiger in Form von Molken, saurer Milch oder Buttermilch gebraucht. Uebrigens gehört die Milchsäure zu denjenigen organischen

Säuren, welche längere Zeit hindurch auch in grösseren Gaben gut vertragen werden. Milchsäure wird im Organismus zu Kohlensäure verbrannt, daher haben milchsäure Alkalien die Eigenschaft, das Blut alkalisch zu machen. Grössere Gaben von Milchsäure bez. von milchsäuren Salzen wurden vor einiger Zeit als schlafbringend empfohlen, doch hat sich dieses Hypnoticum nicht einbürgern können, obgleich es sich auf die Thatsache stützte, dass der arbeitende Muskel Milchsäure erzeugt. Im Allgemeinen tritt die innerliche Anwendung gegenüber der äusserlichen sehr weit zurück, wenn man den Verbrauch von Milchsäure in den Genuss- und Nahrungsmitteln (Gurken, Sauerkraut, saure Milch etc.) bei dieser Betrachtung ausser Acht lässt.

Milchsäure und ihre Salze dürfen als Heilmittel nur in Apotheken feilgehalten oder verkauft werden.

## Acidum nitricum.

Salpetersäure. Acidum nitricum purum. Acidenitrique. Acide azotique.  
Pure nitric acid. Acid spirit of nitre.

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,153 spez. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Salpetersäure enthaltend und, mit Kupfer erwärmt, dasselbe unter Entwicklung gelbrother Dämpfe zu einer blauen Flüssigkeit lösend.

Mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, darf Salpetersäure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitratlösung verändert und durch Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden. — Wird die mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform geschüttelt, so darf letzteres, auch nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zink, nicht violett gefärbt werden.

10 ccm der mit Wasser verdünnten Salpetersäure (1 = 10) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden.

5 ccm der Säure sollen 22,9 ccm Normal-Kalilauge sättigen.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Die Salpetersäure scheint bereits von Geber (im 8. Jahrhundert) durch Destillation von Salpeter mit Alaun dargestellt worden zu sein; nach Anderen hätte Raymund Lullus [1225] diese Bereitungsweise gelehrt. Nach Beobachtungen von Herapath dürften jedoch schon die alten Aegypter die Salpetersäure gekannt haben, denn auf den Bekleidungen von Mumien fanden sich dunkle Zeichnungen mit gelbem Rande, in denen sich reducirtes Silber nachweisen liess, welches ursprünglich jedenfalls als Silbernitratlösung angewendet worden war. — Basilius Valentinus (nach 1400) lehrte die Salpetersäure durch Destillation von Salpeter mit Eisenvitriol, Glauber (im 17. Jahrhundert) durch Destillation von Salpeter mit Vitriolöl darstellen, woher auch der Name „*Spiritus nitri fumans Glauberi*“ stammt. Boerhave (zu Anfang des 18. Jahrhunderts) nannte sie „*Acidum nitri*“. Den Namen „Salpetersäure“ erhielt sie von ihrer Erzeugung aus dem Salpeter (*Sal petrae*), den Namen Scheidewasser von ihrer Verwendung zur Scheidung von Gold und Silber. Den Namen *Acidum nitricum*, von Nitrum (*νίτρον* = natürliche Soda, später Salpeter) abgeleitet, wurde zu Anfang dieses Jahrhunderts gebräuchlich. In Frankreich heisst die Salpetersäure *Acide azotique* (Stickstoffsäure); ihre Formel wird dort auch  $\text{AzO}_3\text{H}$  geschrieben.

Die Zusammensetzung der Salpetersäure wurde durch Lavoisier (1776) und Cavendish (1784) aufgeklärt.

**Vorkommen in der Natur.** In freiem Zustande kommt die Salpetersäure in der Natur kaum vor; dagegen ist sie an Basen gebunden, in Form von salpetersauren Salzen = „Nitraten“ ziemlich weit verbreitet. In Spuren kommt Salpetersäure und zwar als Ammoniumnitrat im Regenwasser vor; an Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium gebunden, kommt sie in der Ackerkrume vor, wo sie sich aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch Oxydation und unter Mitwirkung von Mikroorganismen aus dem Stickstoff der Luft bildet. Als Calciumnitrat bildet sie den sog. Mauersalpeter, der aus den Mauern überall da, z. B. in Aborten, Ställen u. s. w. auswittert, wo stickstoffhaltige Substanzen, z. B. Urin, der Verwesung unterliegen.

Bedeutend ist ihr Vorkommen in den mächtigen Lagern als Chilesalpeter  $\text{NaNO}_3$  in Peru und Chile; das Entstehen des Chilesalpeters ist wohl dadurch zu erklären, dass in vorhistorischen Zeiten dort ein Meerestheil dem Eintrocknen anheimgefallen ist, wobei aus den in ihm lebenden Pflanzen und Thieren Salpetersäure durch Fäulniss entstand.

Salpetersäure bildet sich durch elektrische Entladungen in feuchter Luft. Daher entsteht Salpetersäure durch die natürlichen elektrischen Entladungen in der Atmosphäre (Blitze, Gewitter). Diese Bildung kann im Laboratorium künstlich nachgeahmt werden, doch ist es vorläufig noch nicht möglich, den Stickstoff der Luft in gewinnbringender Weise zu Salpetersäure umzuwandeln. Salpetersäure bildet sich ferner in kleinen Mengen bei Verbrennungsprocessen und Oxydationsvorgängen in der Atmosphäre, aber immer nur in kleinen Mengen.

Sehr viel leichter entsteht Salpetersäure durch Oxydation von Ammoniak und von organischen Stickstoffverbindungen, namentlich bei Gegenwart von basischen Körpern. Vergl. hierüber auch bei Kalium nitricum.

**Salpetersäure des Handels.** Im Handel giebt es mehrere Sorten Salpetersäure: 1) Rote rauchende Salpetersäure (*Acidum nitricum fumans*) von etwa 1,500 spez. Gewicht, von welcher unter der vorstehenden lateinischen Ueberschrift die Rede sein wird. — 2) Doppeltes Scheidewasser von 1,40 bis 1,42 spez. Gewicht oder 43° Bé., mit circa 70 Proc. Salpetersäure. — 3) Einfaches Scheidewasser, eine Säure von circa 1,38—1,39 spez. Gewicht oder 40° Bé. und mit circa 60 Proc. Salpetersäure. — 4) Die reine oder officinelle Salpetersäure (*purissimum*) von 1,153 spez. Gewicht mit 25 Proc. Salpetersäure. — 5) Eine reine Salpetersäure von 1,200 spez. Gewicht oder 32,5 Proc. Salpetersäure. — 6) Eine reine Säure von 1,300 spez. Gewicht oder mit 47,50 Proc. Salpetersäure. — 7) Eine reine Säure von 1,400 spez. Gewicht oder mit 65,07 Proc. Salpetersäure. Letztere drei Sorten dienen zu chemischen Zwecken.

**Darstellung reiner Salpetersäure.** Die Darstellung reiner Salpetersäure kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden: 1. durch Abscheidung aus gereinigtem Kalisalpeter oder aus reinem Natronsalpeter mittels Schwefelsäure; — 2. durch Rectifikation der rohen Salpetersäure. Die letztere Methode ist die leichter ausführbare und billigere.

1. Darstellung aus Kali- oder Natronsalpeter. Bezüglich der Darstellung der Salpetersäure aus Kalium- oder Natriumnitrat muss Nachstehendes vorausgeschickt werden:

Um die Salpetersäure aus den Nitraten z. B. aus dem Kalisalpeter = Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  abzuscheiden, bedarf man theoretisch für 2 Mol.  $\text{KNO}_3$  nur 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Indessen würde bei Einhaltung dieses Molekularverhältnisses die Zersetzung erst bei einer so hohen Temperatur (200—300°) beendet sein, dass zugleich auch ein Theil der Salpetersäure in Sauerstoff und niedrige Oxydations-



stufen des Stickstoffs zerlegt worden wäre. Wendet man dagegen soviel Schwefelsäure an, dass sich Kaliumdisulfat bilden kann, lässt man also die Zersetzung im Sinne nachstehender Gleichung vor sich gehen:



so ist die Reaktion schon bei so niedriger Temperatur (180°) beendet, dass die Salpetersäure eine Zersetzung nicht oder fast nicht erleidet.

Will man also eine reine Salpetersäure gewinnen, so wählt man das Verhältniss 1 Mol.  $\text{KNO}_3$  und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Will man dagegen eine mit den niederen Oxyden des Stickstoffs beladene Salpetersäure erzielen, so wählt man absichtlich das Verhältniss 2 Mol.  $\text{KNO}_3 + 1$  Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vergl. auch unter *Acidum nitric. fumans* (S. 140).

Behufs Darstellung wird gepulvertes gereinigtes Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) in eine gläserne Retorte<sup>1)</sup> gegeben und mit gleichviel roher konzentrierter Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) übergossen, so dass die Retorte zur Hälfte angefüllt ist. Nach Anlegung einer hinreichend weiten Vorlage, die genügend kühl gehalten wird, geschieht die

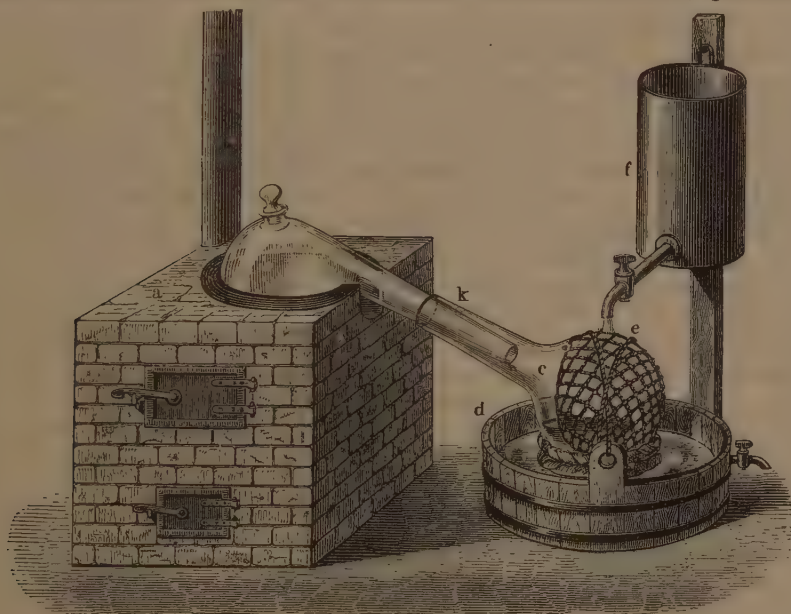


Fig. 26.

Destillation anfangs bei mässigem, gegen das Ende allmählich verstärktem Feuer, bis der Rückstand in der Retorte ruhig fliesst. Das Destillat giesst man in eine andere Retorte und erhitzt es darin so lange, bis einige Tropfen der übergelassenen Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung versetzt, nicht mehr getrübt werden. Was nun in der Retorte zurückbleibt, wird mit destillirtem Wasser bis zu dem geforderten spez. Gewicht verdünnt.

Nach dieser Vorschrift wird 1 Mol. Kaliumnitrat (salpetersaures Kali) durch 1 Mol. Schwefelsäure zersetzt, denn



<sup>1)</sup> Hier liegt einer jener Fälle vor, in denen unbedingt eine Retorte zur Destillation benutzt werden muss, während die traditionellen Retorten in den meisten andern Fällen viel besser durch Kolben ersetzt werden.

Die Englische Schwefelsäure enthält circa 7 Proc. Wasser, es entsprechen also gleiche Mengen Kaliumnitrat und Englische Schwefelsäure ziemlich genau dem angegebenen stöchiometrischen Verhältnisse. Die Tubulatretorte wird mit dem Kaliumnitrat beschickt in ein Sandbad eingelegt, wie dies in der Figur 24 angegeben ist, mit einer Kolbenvorlage versehen, dann die Schwefelsäure mittelst eines langröhrigen Trichters langsam in die Retorte gegeben und nach Verschluss des Tubulus die Sandkapelle geheizt. Man hat darauf zu sehen, dass der Retortenschnabel bis zum Bauche des Kolbens hinabreicht und der Kolbenrand den Retortenschnabel einigermassen anliegend umfasst. Bei einer solchen Zusammensetzung des Apparates ist eine Lutirung der Fugen, wie man sie früher nicht glaubte unterlassen zu dürfen, ganz überflüssig. Die Verdichtung der Salpetersäuredämpfe bietet keine Schwierigkeit; ein Theil der Säuredämpfe erfährt sogar an der aus dem Sandbade hervorstehenden Retortenwölbung, wo die äussere Luft abkühlend wirkt, eine Verdichtung, und man sieht unaufhörlich Tropfen Säure von der Wölbung in die Destillationsmasse zurückfliessen. Es ist daher zweckmässig, den Sand um die Retorte möglichst hoch anzuheufen und das vorstehende Retortengewölbe mit einem Schirm oder Hut aus Pappe zu bedecken. Wenn der vorgelegte Kolben, welchen man mit einem Netz aus Hanffäden umhüllt hat, anfängt warm zu werden, lässt man Wasser auffliessen. Zu Anfang der Destillation werden, da der Salpeter nie ganz frei von Chlormetallen (Kaliumchlorid) ist, braunrothe Dämpfe, aus Chlor und Untersalpetersäure bestehend, den Apparat füllen und zum Theil aus der Fuge zwischen Kolbenrand und Retortenschnabel heraustreten. Diese Dämpfe sind schwer durch Abkühlung des Kolbens zu verdichten, man beachtet sie daher nicht weiter und öffnet Thüren und Fenster des Laboratoriums, damit sie vom Luftzuge fortgeführt werden. Je grösser der Gehalt des Salpeters an Chloriden ist, desto reichlicher ist auch die Bildung dieses Dampfes. Wenn auf 1 Mol. Kaliumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure in Anwendung kommt, so dass das Kalium mit der Schwefelsäure Kaliumsulfat oder saures schwefelsaures Kalium bilden kann, so wird die Salpetersäure vollständig vom Kalium getrennt, die Destillation beginnt bereits über dem Kochpunkte des Wassers und ist bei 130° im besten Gange. Durch weiteres Erhitzen bis auf 190° wird der Retorteninhalt flüssig, und der letzte Salpetersäurerest geht über. Bei dieser Temperatur bleibt eine theilweise Zersetzung der Salpetersäure nicht aus, und es treten dann wiederum einige schwachgefärbte Dämpfe auf. Wenn man auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Kaliumnitrat anwenden würde, so dass neutrales Kaliumsulfat im Rückstande verbleibt ( $2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ ), so würde die erste Hälfte der Salpetersäure leicht übergehen, die zweite Hälfte aber kaum zu einem Drittel unzersetzt, vielmehr würden  $\frac{2}{3}$  derselben in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfallen.

Das gelbliche Destillat gießt man nun in eine andere Retorte, setzt diese in ein Sandbad ein, legt eine Vorlage an und erhitzt so lange, bis der Dampf in der Retorte farblos geworden ist und einige aufgefangene Tropfen der überdestillirten Säure, mit Wasser verdünnt, durch Silbernitrat nicht mehr getrübt werden. Es ist zweckmässig, bei Annäherung des Punktes, wo der Dampf in der Retorte anfängt farblos zu werden, die Vorlage zu wechseln und die Prüfung mit der Silberlösung vorzunehmen. Eine Verdünnung der Probe mit etwas Wasser ist unerlässlich, denn in einer sehr concentrirten Salpetersäure wird leicht trotz der Anwesenheit des Chlors keine Chlor-silberfällung erreicht, weil concentrirte Salpetersäure Spuren von Silberchlorid löst. Die in der Retorte zurückgebliebene Salpetersäure ist nun von Chlor und Untersalpetersäure befreit, also eine reine, und wird schliesslich mit destillirtem Wasser bis auf das erforderliche spezifische Gewicht verdünnt.

Statt des Kaliumnitrats kann man auch reines Natriumnitrat anwenden, und zwar zersetzt man 100 Th. desselben mit 125 Th. Englischer Schwefelsäure; es bietet jedoch diese Destillation den Uebelstand, dass der Retorteninhalt in der zweiten Hälfte der Destillation mehr oder weniger schäumend zu steigen pflegt, so dass selbst ein Uebersteigen der Destillationsmasse zu fürchten ist. Die Retorte darf daher auch nur zu  $\frac{1}{3}$  ihres Rauminhaltes angefüllt werden. Diesen Uebelstand kann man einigermassen mindern, wenn man die Schwefelsäure vorher mit dem dritten Theile ihres Gewichtes Wasser verdünnt. Jenes eigenthümliche Schäumen findet darin seine Erklärung, dass das entstandene Natriumsulfat begierig Krystallwasser aufzunehmen bestrebt ist, daher der Salpetersäure Wasser entzieht, und diese im wasserfreien Zustande unter gleichzeitigem Einfluss der Hitze in Stickstoffoxyd und Salpetrigsäure zerfällt. Andererseits hat die Natriumsulfatlösung an und für sich die Eigenthümlichkeit, in starker Hitze zu schäumen, indem sie das aufgenommene Wasser nur allmählich und schwierig in Dampfform entweichen lässt.

2. Darstellung aus roher Salpetersäure. Die billigste und leichteste

Methode der Darstellung einer reinen Salpetersäure ist die fraktionirte Destillation einer rohen Säure von mindestens 1,35–1,42 spez. Gew. Das Salpetersäurehydrat  $\text{HNO}_3$  hat ein spec. Gewicht von 1,53 und destillirt schon bei einer Temperatur von 86–90°, jedoch nicht unzersetzt, vielmehr zerfällt ein Theil in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser. Das erste Hydrat der Salpetersäure, Salpetersäuresesquihydrat, ( $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ), enthält 70 Proc. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und hat ein spez. Gewicht von ungefähr 1,42. Der Siedepunkt dieses Hydrats liegt bei 123°, und eine Zersetzung der Säure während der Destillation findet nicht statt. Giebt man nun eine schwächere als 70procentige Salpetersäure in die Retorte, so destillirt anfangs auch stark wässerige Säure über, bis die Säure in der Retorte sich im Gehalt jenem Hydrat nähert, worauf sich dann bei circa 123° der Siedepunkt konstant hält und das 70 Proc.  $\text{HNO}_3$  enthaltende Salpetersäurehydrat  $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  überdestillirt. Enthält die Säure Chlor, Untersalpetersäure, selbst Jod, von welchen Verunreinigungen das aus Chilesalpeter dargestellte doppelte Scheidewasser nie frei ist, so werden diese Substanzen anfangs theils dampfförmig entweichen, theils mit der schwächeren Säure überdestilliren; ihre vollständige Austreibung ist jedoch nur dann erst erreicht, wenn der Kochpunkt bei ungefähr 120° angelangt ist. Alsdann destillirt eine reine Salpetersäure über. Würde man die Destillation bis fast zur Trockne treiben, und das Scheidewasser war mit Schwefelsäure verunreinigt, so liegt es nahe, dass dann auch Schwefelsäure in das Destillat übergeht. Diese freie Schwefelsäure lässt sich übrigens binden, wenn man dem Scheidewasser einige Procente reinen Kalisalpeter zusetzt.

Um nun durch Rectifikation einer rohen Salpetersäure eine reine darzustellen, verfährt man in folgender Weise: Eine in ein Sandbad gesetzte Retorte füllt man etwas über  $\frac{2}{3}$  ihres Rauminhaltes mit doppeltem Scheidewasser an, nachdem man vorher circa 3 g gepulverten reinen Kalisalpeter auf ein Liter der Säure in die Retorte eingeschüttet hat, legt einen Kolben an, wie oben in der Abbildung auf Seite 125 angegeben ist, und erhitzt bis zum gelinden Aufkochen. Da hier eine viel Wasser enthaltende Säure destillirt, so ist die anhaltende Abkühlung der Vorlage unerlässlich. Sobald der Retorteninhalt heiss wird, sammelt sich über demselben ein braunrother Dampf, aus Chlor und Untersalpetersäure bestehend, welcher bei weiterer Erhitzung in die Vorlage mit Salpetersäuredämpfen abfließt und sich hier zum Theil verdichtet. Wenn die Temperatur der kochenden Säure bis auf circa 120° gestiegen ist, ist auch die ganze Menge Chlor und Untersalpetersäure ausgetrieben, der Dampf in der Retorte erscheint nach und nach weniger gefärbt und wird zuletzt ganz farblos. Wenn dieser Zeitpunkt herannäht, nimmt man den Kolben ab und ersetzt ihn durch einen anderen, indem man zugleich einige Tropfen der überdestillirenden Säure in einem etwas weiten Reagircylinder auffängt, in welchem sich einige Tropfen Silbernitratlösung mit circa 5 ccm destillirtem Wasser verdünnt befinden. Im Falle das Destillat noch eine geringe Trübung erzeugt, destillirt man circa 10 Minuten weiter und prüft nochmals. Erweist sich das Abtropfende endlich frei von Chlor, so legt man einen anderen reinen Kolben vor und destillirt bei guter Abkühlung desselben so lange, bis der Rückstand in der Retorte noch circa  $\frac{1}{6}$  der eingegossenen Säure beträgt. Auf diese Weise erlangt man mehr als  $\frac{2}{3}$  einer reinen Säure von ungefähr 1,38 spez. Gewicht und das zuerst überdestillirende und das zurückbleibende Sechstel lassen sich wieder als rohe Säure verwenden. Ein zweimaliger Wechsel der Vorlage ist in allen Fällen, selbst auch wenn bei der ersten Probe die Säure chlorfrei befunden wird, notwendig, um sicher vorher alle Chlordämpfe zu entfernen, ehe man die reine Säure auffängt. Enthält die rohe Säure freies Jod, so geht auch dieses mit den Chlor- und Untersalpetersäuredämpfen über. Ein Sechstel der Säure als Rückstand zu lassen, ist rathlich, denn bei weiter fortgesetzter Destillation wird die Salpetersäure concentrirter und könnte dann zum Theil in Sauerstoff und Untersalpetersäure zersetzt werden. Unter diesen Umständen wäre es aber möglich, dass vorhandene Jodsäure zu Jod reducirt würde, dass also die letzten Antheile durch Jod verunreinigt werden.

Die Destillation aus dem Sandbade ist eine ungestörte; ein Stossen der kochenden Säure findet nicht statt. Man hat zwar auch die Destillation über freiem Kohlenfeuer empfohlen, indem man die gefüllte Retorte auf einen eisernen Ring, von welchem bestehende Abbildung eine Vorstellung giebt, und der auf einen Windofen gelegt ist, setzt. Zwischen Retorte und Ring legt man an drei oder vier Stellen Streifen Drahtgaze, um den unmittelbaren Druck des Eisenringes gegen die Glaswandung zu verhindern. Unter nur sehr allmählich verstärkter Kohlenfeuerung wird der Retorteninhalt in's Kochen gebracht etc. Diese Methode ist nur unter den Händen eines vorsichtigen und erfahrenen Arbeiters anwendbar, sie bietet aber nie die Sicherheit, wie die Erhitzung in Kapelle und Sandbad.



Bei chemischen Arbeiten mit Substanzen, welche entweder leicht entzündlich und brennbar sind, oder welche als Dampf aufgeathmet Gesundheit und Leben gefährden, wähle man stets diejenige Arbeitsweise, welche die grössere Sicherheit gewährt, selbst wenn das Produkt der Arbeit dadurch etwas theurer wird. Hier erfordert die Kapelle nur etwas mehr Material zur Heizung.

Wird eine Salpetersäure von geringem Säuregehalt der Rektifikation unterworfen, so sind die Erfolge um vieles geringer. Während bei einer Säure von 1,35 spez. Gewicht schon nach Destillation des ersten Fünftels eine chlorfreie Säure übergeht, findet dies bei einer Säure von kaum 1,3 spez. Gewicht vielleicht erst nach Destillation von zwei Fünfteln statt.

Bei Darstellung der reinen Salpetersäure in pharmazeutischen Laboratorien kosten 2500 g von 1,153 spez. Gewicht annähernd: aus doppeltem Scheidewasser 0,80 Mk., aus gereinigtem Kalisalpeter 1,25 Mk., aus gereinigtem Natronsalpeter 1,10 Mk., aus reinem Natronsalpeter 1,50 Mk., wobei Zeit und Arbeit nicht in Anrechnung gebracht sind.

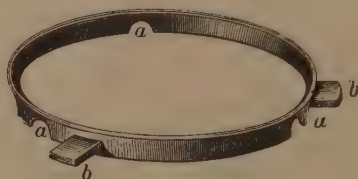


Fig. 27.

1 kg der reinen Säure von 1,153 spez. Gewicht notirt der Drogist zu 0,60 Mk. Dazu kommt die Flasche mit Glasstopfen und die Fracht, so dass pro kg ein Einkaufspreis von 0,70 Mk. kommt, während das kg selbstergestellter Säure aus roher Salpetersäure auf höchstens 0,35 Mk. zu stehen kommt. Die Selbstdarstellung ist also eine lohnende.

**Reinigung des Destillates von Untersalpetersäure.** Das nach der einen oder anderen Methode der Darstellung gewonnene Destillat enthält stets etwas Untersalpetersäure und ist in Folge dessen gelblich bis gelb gefärbt. Behufs Entfernung derselben, verdünnt man das Destillat ungefähr mit dem dritten Theile seines Volumens destillirtem Wasser oder bis zu dem geforderten spez. Gewicht, setzt den Kolben in ein Sandbad, so dass er mit seinem Halse eine schräge Lage hat (das Abfließen der Gase zu erleichtern), und erhitzt so lange auf  $110^{\circ}$ , bis der Inhalt farblos geworden ist und 5 ccm desselben nach dem Verdünnen mit 5 ccm Wasser 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärben.

**Stellung der Säure auf ein bestimmtes spez. Gewicht.** Die Stellung des gewonnenen, mit etwas Wasser verdünnten und durch Erhitzen von der anhaftenden Untersalpetersäure befreiten Destillats auf das von dem Arzneibuch vorgeschriebene spezifische Gewicht geschieht in der bekannten Weise. Man bestimmt das spez. Gewicht der auf  $15^{\circ}$  erkalteten Säure und berechnet die nöthige Verdünnung nach der weiter unten angegebenen Gehaltstabelle. Gesetzt, man hätte das spez. Gewicht der Säure bei  $15^{\circ}$  C. zu 1,284 gefunden. Eine Säure von diesem spez. Gewicht enthält  $45\%$   $\text{HNO}_3$ . Das absolute Gewicht der Säure betrage 2200 g. Das Verdünnungsmaass bis auf einen Gehalt von  $25\%$  Säure berechnet sich also nach den Regeln der umgekehrten Regeldetri:

$$25 : 45 = 2200 : 3960.$$

Jene 2200 g Säure sind demnach bis auf ein Gewicht von 3960 g oder mit 1760 g destillirtem Wasser zu verdünnen.

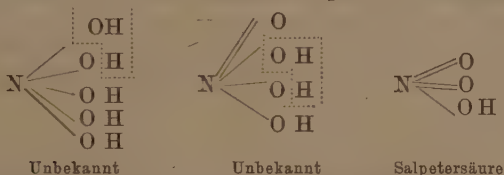
**Verwerthung der Rückstände und Abfälle aus der Bereitung.** Der Rückstand, welcher bei Anwendung von Natriumnitrat verbleibt, ist nur zu Desinfektionszwecken zu benutzen (vgl. auch unter Salzsäure, S. 103). Man füllt die Retorte nach dem Erkalten mit Wasser und stellt sie umgekehrt in ein hölzernes Fass mit Wasser. S. Fig. 22.

Der Rückstand aus der Bereitung mit Kaliumnitrat hat einen Werth, indem er ohne besondere Mühe zu Kaliumdisulfat verarbeitet werden kann. Man löst ihn unter Erhitzen im Sandbade mit circa dem dreifachen Volumen Wasser, indem man ihn dreibis viermal je mit einem gleichen Volumen Wasser übergiesst, bis fast zum Kochen erhitzt, das Gelöste in einen erwärmten Steintopf abgiesst und das Uebergiessen mit

Wasser, Erhitzen und Abgiessen wiederholt. Die heisse Lösung wird, um etwa gegenwärtiges Bleisulfat, aus der Schwefelsäure herstammend, zu beseitigen, durch ein Filter (ein mit Fliesspapier bedecktes Kolatorium) gegossen, dann noch warm mit einem halben oder Drittel-Volumen Weingeist gemischt und unter bisweiligem Umrühren zwei Tage bei Seite gestellt. Das aus reinem Kaliumdisulfat bestehende Krystallmehl sammelt man alsdann in einem Kolatorium, rührt es mit einem 30proc. Weingeist an, giebt es in einen Deplacirtrichter, in welchem man es mit demselben verdünnten Weingeist auswäscht, bis das Abtropfende aufhört sauer zu reagieren, und macht es im Wasserbade endlich trocken. Die gesammelten weingeistigen Flüssigkeiten stumpft man mit Kalkmilch ab, sondert sie von dem abgeschiedenen Calciumsulfat und sammelt den Weingeist daraus durch Destillation. Aus 10 Th. Kalisalpeter gewinnt man auf diese Weise fast 8 Th. sehr reines Kaliumdisulfat.

Den Rückstand und das erste chlorhaltige Destillat, welche bei Darstellung der reinen Säure aus dem doppelten Scheidewasser gesammelt werden, giesst man zusammen und verbraucht sie als rohe Säure. Nur in dem Falle, wenn die rohe Säure frei von Jod gewesen wäre, lässt sich das erste Destillat zur Bereitung von Ferrichlorid verwenden.

**Theoretisches.** Die vom fünfwerthigen Stickstoff sich ableitende hypothetische Orthosäure  $N(OH)_5$  ist nicht bekannt, ebenso wenig ist bekannt die dieser Säure entsprechende wasserärmere Verbindung  $NO_4H_3$  (welche der Phosphorsäure  $PO_4H_3$  analog sein würde). Dagegen ist die um 1 Mol.  $H_2O$  ärmere Säure  $NO_3H$  und zwar unter dem Namen Salpetersäure bekannt:



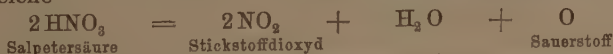
Streng genommen hat man als Salpetersäure lediglich die wasserfreie Verbindung  $NO_3H$  zu verstehen; im gewöhnlichen Sprachgebrauch aber bezeichnet man mit dem Namen Salpetersäure auch wässrige Lösungen dieser Verbindung von wechselndem Gehalte.

Die reine, wasserfreie Salpetersäure  $HNO_3$  (Mol.-Gewicht = 63) ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,530 spez. Gewicht bei 15° C. Wenn man sie erhitzt, so beginnt sie bei etwa 90° zu sieden, aber nicht unzersetzt. Sie färbt sich dabei vielmehr dunkelgelb, indem ein Theil in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und in Wasser zerfällt.

Ein etwa 70%  $HNO_3$  enthaltendes Hydrat der Salpetersäure von der Zusammensetzung  $2HNO_3 + 3H_2O$  siedet unzersetzt bei 123° C. Daraus erklärt es sich:

1. dass eine concentrirte Säure beim Destilliren nur unter theilweiser Zersetzung so lange übergeht, bis der Procentgehalt des in der Retorte noch vorhandenen Antheiles die Concentration von 70%  $HNO_3$  erreicht hat, worauf das oben erwähnte Hydrat unzersetzt destillirt;
2. dass beim Destilliren einer verdünnteren Säure zunächst eine sehr verdünnte wässrige Salpetersäure übergeht, bis der Kolbeninhalt die Concentration von 70%  $HNO_3$  erreicht hat, worauf wiederum das erwähnte Hydrat überdestillirt.

Wird die wasserfreie Salpetersäure erhitzt, so erleidet sie, wie schon bemerkt wurde, eine Zersetzung, und zwar in Stickstoffdioxyd, Wasser und Sauerstoff, welche



sich durch das Auftreten einer gelben Färbung, bezw. gelbrother Dämpfe bemerklich macht. Die nämliche Zersetzung tritt auch schon unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ein, in Folge dessen die ursprünglich farblose Salpetersäure dann gelbe Färbung annimmt.

In chemischer Beziehung spielt die Salpetersäure eine mehrfache Rolle. Zunächst ist sie eine Säure und zwar, da sie nur ein H-Atom besitzt, eine einbasische Säure.

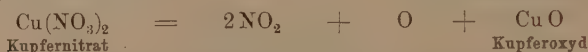
Die sich von ihr ableitenden Salze heissen Nitrate, und zwar sind die Nitrate, wenn wir von einigen basischen Salzen absehen, zumeist normale, der Formel  $\text{NO}_3\text{M}$  entsprechende, wenn M ein einwerthiges Metallatom bedeutet.

Die Nitrate der Alkalien zerfallen beim Glühen in Sauerstoff und in Nitrite:



(das Ammoniumnitrat giebt beim Erhitzen = Stickoxydul:  $\text{NO}_3\text{NH}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ ).

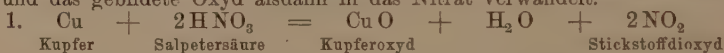
Die Nitrate der alkalischen Erden und der Schwermetalle dagegen zerfallen beim Glühen in niedere Oxyde des Stickstoffs und in Oxyde, z. B.:



Die Salzbildung durch die Salpetersäure erfolgt entweder in der Weise, dass das in Frage kommende Oxyd oder Oxydhydrat in Salpetersäure aufgelöst wird, und dann hat eben eine einfache Vereinigung von Base und Säure unter Austritt von Wasser stattgefunden, z. B.



oder aber die Salpetersäure wirkt direkt auf die betreffenden Metalle ein. In diesem Falle wird durch einen Theil der Salpetersäure das betreffende Metall meist zunächst oxydirt und das gebildete Oxyd alsdann in das Nitrat verwandelt.



In dieser Weise löst die Salpetersäure sämtliche Metalle auf mit Ausnahme von Platin und Gold.

Die Salpetersäure bildet mit Alkoholen, wie jede andere Säure, auch Ester. Dieselben entstehen durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Alkohole in der Kälte bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

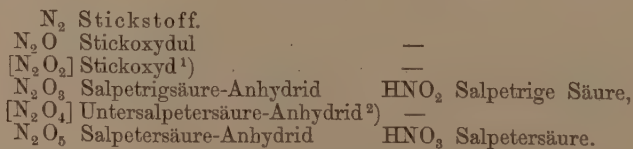
Wichtige Salpetersäureester sind z. B.:

Salpetersäureäthylester, Aethylnitrat,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_3$ , sehr explosiv.

Salpetersäureglycerinäther, Glycerintrinitrat, fälschlich „Nitroglycerin“ genannt,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ , sehr explosiv.

Salpetersäurecelluloseäther, z. B. Cellulosetrinitrat =  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3$  = Colloxylin, d. i. Collodiumwolle. Explosiv.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Salpetersäure ist ihre Fähigkeit, oxydirend zu wirken. Um diese oxydirende Wirkung zu verstehen, müssen wir uns klar machen, dass sich vom Stickstoff nachfolgende Oxyde und Säurehydrate ableiten.



<sup>1)</sup> Diese normale Verbindung ist bis jetzt nicht beobachtet, sondern dem uns bekannten Stickoxyd kommt die halbirte Formel  $\text{NO}$  zu.

<sup>2)</sup> Dissociirt bei gewöhnlicher Temperatur in Stickstoffdioxyd  $\text{NO}_2$  und zwar  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ .



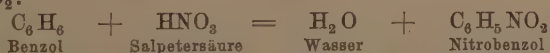
Wir müssen uns ferner vergegenwärtigen, dass die Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  eigentlich aus dem Anhydrid  $\text{N}_2\text{O}_5$  und Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  besteht. Nun ist das Salpetersäureanhydrid diejenige Verbindung des Stickstoffs, welche den meisten Sauerstoff enthält. Es ist daher nur zu natürlich, wenn das Salpetersäureanhydrid (oder die Salpetersäure) unter günstigen Umständen einen Theil seines Sauerstoffes abzugeben sucht. Das geschieht schon im Sonnenlicht, oder beim Erwärmen, aber auch wenn die Salpetersäure mit Körpern zusammenkommt, welche ihrerseits das Bedürfniss haben, Sauerstoff aufzunehmen, z. B. schweflige Säure, Phosphor, phosphorige Säure, arsenige Säure. In diesem Falle giebt die Salpetersäure Sauerstoff ab und wirkt also oxydirend.

Sie selbst geht durch den Sauerstoffverlust in die sog. niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs und zwar je nach den vorhandenen Bedingungen in  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , ja selbst in Stickstoff  $\text{N}$  über. In der Regel aber wird sie zu Stickoxyd  $\text{NO}$   $[\text{N}_2\text{O}_2]$  reducirt. Dasselbe ist ein farbloses Gas, welches sich jedoch mit dem Sauerstoff der Luft sofort zu Stickstoffdioxyd  $\text{NO}_2$  (gleichbedeutend mit Untersalpetersäure  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ ), einem schweren braungelben Gase vereinigt. Da nun auch  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_1$  (bezw.  $\text{NO}_2$ ) braungelbe Gase sind, so zeigt bei einer Reaktion mit Salpetersäure das Auftreten braungelber Dämpfe stets, dass die Salpetersäure oxydirend wirkt, dass sie selbst aber zu niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs reducirt wird.

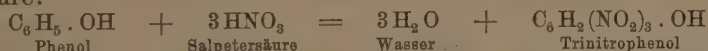
Salpetersäure wählt man als Oxydationsmittel meist dann, wenn das Reaktionsprodukt nicht leicht flüchtig ist, so dass man dasselbe von der flüchtigen Salpetersäure und ihren flüchtigen Zersetzungsprodukten trennen kann, z. B. bei der Oxydation der Eisenoxydsalze zu Eisenoxydsalzen, bei der Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, der arsenigen Säure zu Arsensäure u. s. w.

In der nämlichen Weise wirkt die Salpetersäure auch oxydirend auf zahlreiche organische Körper; z. B. oxydirt sie Alkohole und Aldehyde zu Säuren. Dagegen zeigt sie ein eigenthümliches Verhalten zu den Derivaten des Benzols.

Auf diese nämlich wirkt sie unter geeigneten Bedingungen (meist in der Kälte) nicht oxydirend, sondern nitrirend, indem nämlich unter Wasserabspaltung die Nitrogruppe  $-\text{NO}_2$  in den Benzolkern eintritt. Auf Grund dieser Reaktion entsteht u. a. aus Benzol und Salpetersäure das Nitrobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ :

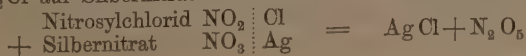


aus Phenol und Salpetersäure das Trinitrophenol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  oder die Pikrinsäure:



Nascirender Wasserstoff wirkt auf Salpetersäure in sehr verschiedener Weise ein, je nach der Art der vorhandenen Bedingungen: Lässt man Salpetersäure zu einem Wasserstoff entwickelnden Gemisch aus Zink und Schwefelsäure fließen (Wasserstoff aus saurer Quelle), so entsteht meist salpetrige Säure. — Durch Einwirkung von Zinn auf verdünnte Salpetersäure wird Hydroxylamin  $\text{NH}_2\text{OH}$  gebildet. — Bringt man jedoch Salpetersäure oder salpetersaure Salze zu einem alkalischen, Wasserstoff entwickelnden Gemisch, z. B. Zink und Natronlauge oder Aluminium und Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle), so wird die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt, ein Vorgang, den das Arzneibuch wiederholt zum Nachweis von Nitraten in anderen Salzen benutzt hat.

**Salpetersäureanhydrid** Stickstoffpentoxyd,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , entsteht durch Einwirkung von Nitrosylchlorid  $\text{NO}_2\text{Cl}$  auf Silbernitrat



oder durch Destillation von wasserfreier Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid:



Es bildet farblose, glänzende, säulenförmige Krystalle, hat aber bisher praktische Bedeutung nicht erlangt.

**Eigenschaften** der Salpetersäure des Arzneibuches. Wie schon erwähnt, ist das Acidum nitricum des Arzneibuchs eine wässrige Auflösung von Salpetersäure, welche 25% der Verbindung  $\text{HNO}_3$  enthält.

Sie ist eine wasserklare, völlig farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von 1,153 spez. Gewicht, von ätzend saurem Geschmack (man hüte sich, die unverdünnte Säure zu schmecken!) und eigenthümlich saurem Geruche, mit Wasser in jedem Verhältnisse und ohne Veränderung mischbar. Sie siedet bei etwa 105–106° und ist beim Erhitzen vollständig flüchtig. Blaues Lackmuspapier röthet sie noch in starker Verdünnung. Sie fällt Eiweiss schon in der Kälte. Beim Erhitzen (oder in grosser Konzentration schon in der Kälte) verwandelt sie die Eiweissverbindungen und die diesen verwandten Stoffe, zu denen auch die thierische Haut und die Nägel gehören, in gelbe Xanthoproteinsäure. Daher stammt die Gelbfärbung von Haut und Nägeln beim Hantieren mit Salpetersäure! Sie löst oder oxydirt doch wenigstens alle bekannteren Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin und wird Scheidewasser genannt, weil man mit ihrer Hülfe Gold und Silber trennen kann.

Von Reaktionen der Salpetersäure sind folgende wichtig:

1. Löst man 10 Tropfen Anilin in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure von 15 Proc., mischt 0,5 ccm dieser Lösung in einem Porzellanschälchen mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure und bringt dann eine Spur Salpetersäure hinzu, so entsteht rosenrothe Färbung.

2. Setzt man zu einer Auflösung von etwas Brucin in concentrirter Schwefelsäure einige Tropfen einer Salpetersäure enthaltenden Lösung, so entsteht eine deutlich rosenrothe Färbung (Reichardt). Empfindlichkeit 1:100 000. Eine ähnliche, aber weniger empfindliche Reaktion giebt Morphin.

3. Löst man ein Körnchen Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure und lässt hierzu eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Salpetersäure fliessen, so entsteht prachtvoll kornblumenblaue Färbung. (Wird auch von anderen oxydirenden Agentien hervorgebracht.)

4. Vermischt man Indigolösung mit concentrirter Schwefelsäure und fügt etwas von einer Salpetersäure enthaltenden Lösung hinzu, so wird beim Erhitzen die Indigolösung entfärbt, bez. geht sie in Gelb (in Folge Bildung von Isatin) über. Wird auch von anderen Oxydationsmitteln z. B. Chlor, unterchlorige Säure und zwar schon in der Kälte bewirkt).

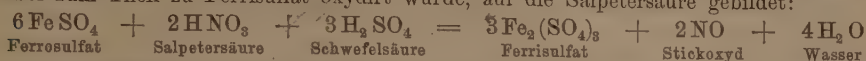
5. Ist die Salpetersäure nicht zu verdünnt, so kann man sie daran erkennen, dass sie beim Erhitzen mit blankem Kupfer an der Luft das Kupfer zu einer blauen Flüssigkeit löst, während gelbbraune Dämpfe von Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  entweichen.

Bei Abschluss von Luft entsteht zunächst farbloses Stickoxyd  $\text{NO}$ , welches durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in braunes Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  (= Untersalpetersäure  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) übergeht:  $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$ .

Diese Reaktion ist die wichtigste und allein beweisende für Salpetersäure. Wir kennen keine andere Säure (mit Ausnahme der salpetrigen Säure), welche beim Erhitzen mit blankem Kupfer ein farbloses Gas liefert, das bei Berührung mit Luft oder Sauerstoff gelbbraune Dämpfe bildet. Kleine Mengen von Salpetersäure lassen sich in dieser Weise noch sehr gut erkennen, wenn man die Salpetersäure bei Luftabschluss durch Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorür in Stickoxyd überführt, dieses über Natronlauge auffängt und nun Luft oder Sauerstoff zutreten lässt, wobei dann das farblose Gas braune Dämpfe geben muss.

6. Mischt man in einem Probirrohr etwas von einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit mit 2–3 ccm Ferrosulfatlösung (s. Reagentien) und lässt mit Hülfe einer bis an den Boden des Probirrohres eingesenkten Pipette etwa ein doppeltes Volumen concentrirter Schwefelsäure so zufließen, dass sich 2 Schichten bilden, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Schichten ein brauner Ring. Die Braunfärbung rührt her von einer Verbindung des Ferrosulfats mit Stickoxyd ( $\text{FeSO}_4 + \text{NO}$ ). Das Stickoxyd

entstammt der Salpetersäure und wurde durch die Einwirkung des Ferrosulfates, welches dabei zum Theil zu Ferrisulfat oxydirt wurde, auf die Salpetersäure gebildet:



7. Kaliumpermanganat wird durch Salpetersäure nicht reducirt. Unterschied von der salpetrigen Säure, welche Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort reducirt.

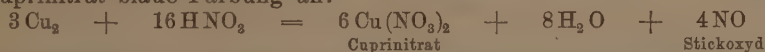
### Volumgewicht und Gehalt der Salpetersäure

bei 15° C.

Nach Lunge und Rey.

Spez. Gewicht bei 15°	Procente HNO <sub>3</sub>	Spez. Gewicht bei 15°	Procente HNO <sub>3</sub>	Spez. Gewicht bei 15°	Procente HNO <sub>3</sub>	Spez. Gewicht bei 15°	Procente HNO <sub>3</sub>
1,010	1,90	1,160	26,36	1,310	49,07	1,460	79,98
1,020	3,70	1,170	27,88	1,320	50,71	1,470	82,90
1,030	5,50	1,180	29,38	1,330	52,37	1,480	86,05
1,040	7,26	1,190	30,88	1,340	54,07	1,490	89,60
1,050	8,99	1,200	32,36	1,350	55,79	1,500	94,09
1,060	10,68	1,210	33,82	1,360	57,57	1,502	95,08
1,070	12,33	1,220	35,28	1,370	59,39	1,504	96,00
1,080	13,95	1,230	36,78	1,380	61,27	1,506	96,76
1,090	15,53	1,240	38,29	1,390	63,23	1,508	97,50
1,100	17,11	1,250	39,82	1,400	65,80	1,510	98,10
1,110	18,67	1,260	41,34	1,410	67,50	1,512	98,53
1,120	20,23	1,270	42,87	1,420	69,80	1,514	98,90
1,130	21,77	1,280	44,41	1,430	72,17	1,516	99,21
1,140	23,31	1,290	45,95	1,440	74,68	1,518	99,46
1,150	24,84	1,300	47,49	1,450	77,28	1,520	99,67

**Prüfung.** Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch an, dass die Salpetersäure, mit Kupfer erwärmt, gelbrothe Dämpfe entwickelt. Man bringt in ein Probirrohr einige blanke Kupferschnitzel, gießt etwa 5 cm Salpetersäure zu und erwärmt über einer sehr kleinen Flamme. Nach kurzer Zeit entwickeln sich düstere, gelbrothe Dämpfe und die Lösung nimmt in Folge der Bildung von Cuprinitrat blaue Färbung an:



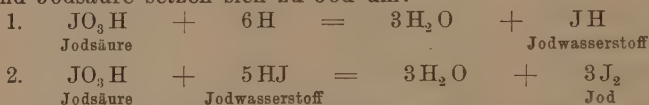
Zunächst bildet sich farbloses Stickoxyd, welches in Berührung mit der Luft in das dunkelgefärbte Stickstoffdioxyd NO<sub>2</sub> übergeht s. auch S. 131.

Die Prüfung auf Reinheit erstreckt sich auf völlige Flüchtigkeit, Metalle, Chlor, Schwefelsäure, Jod und Jodsäure, Eisen, sowie auf Feststellung des spez. Gewichtes und des richtigen Gehaltes an Salpetersäure.

1) Die Salpetersäure sei klar, farblos und in der Wärme völlig flüchtig. Das spez. Gewicht sei bei 15° C. = 1,153. Um die völlige Flüchtigkeit festzustellen, verdampfe man am besten in einer blanken Platinschale 10—20 cm Salpetersäure auf dem Wasserbade unter dem Abzuge, oder man verdampfe 10—20 Tropfen auf einem blanken Uhrglase. Es darf sich in letzterem Falle auch mit der Lupe kein Rückstand entdecken lassen. — 2) Die mit 5 Raumtheilen verdünnte Salpetersäure darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Dunkle Färbung würde Metalle z. B. Blei, Kupfer anzeigen, doch würden Spuren dieser Metalle in so stark salpetersaurer Lösung sich der Wahrnehmung entziehen.) Dieselbe Lösung darf — 3) durch Silbernitratlösung nicht verändert werden. Die Salpetersäure muss also chlorfrei sein. Eine weisse Trübung oder Opaleszenz würde Verunreinigung durch Chlor oder auch Jod anzeigen. Die vorgeschriebene Verdünnung ist nothwendig, weil concentrirte Salpetersäure kleine Mengen von Chlorsilber in Lösung hält. Die nämliche Lösung darf — 4) durch Baryumnitratlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr



als opalisirend getrübt werden. Damit ist also eine Spur von Schwefelsäure als zulässig erklärt. Die vorgeschriebene Verdünnung ist nothwendig, weil Baryumnitrat in Salpetersäure schwerlöslich ist, also beim Zufügen von Baryumnitratlösung zu concentr. Salpetersäure ein Niederschlag von Baryumnitrat entstehen könnte. — 5) Verdünnt man 3 ccm Salpetersäure mit 6 ccm Wasser, fügt etwa 2 ccm Chloroform hinzu und schüttelt durch, so darf das Chloroform nicht violett gefärbt werden. (Violettfärbung würde freies Jod anzeigen.) Die Beobachtung ist am besten über einem Stück weissen Papiere zu machen. Bleibt das Chloroform nach wiederholtem Umschütteln ungefärbt, so schiebt man in das schräg zu haltende Probirrohr vorsichtig ein Stück Zink von solcher Grösse, dass es noch aus dem Chloroform in die Säureschicht hineinragt und lässt nun unter bisweiligem sanften Agitiren der Mischung einige (10) Minuten stehen. Auch in diesem Falle darf das Chloroform Violett färbung nicht zeigen, andernfalls wäre Jodsäure zugegen. Die letztere nämlich wird durch den entwickelten Wasserstoff zu Jodwasserstoffsäure reducirt und Jodwasserstoffsäure und Jodsäure setzen sich zu Jod um:



6) 10 ccm der mit Wasser verdünnten Salpetersäure (1=10) dürfen auf Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden. (Sofort eintretende Bläuung würde von Berliner Blau herrühren und Verunreinigung durch Eisen anzeigen. Eine erst später auftretende Bläuung wäre belanglos, da sie auch von Zersetzung des Kaliumferrocyanides herrühren könnte.) — 7) 5 ccm Salpetersäure sollen 22,9 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Da die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Kalihydrat nach folgender Gleichung erfolgt:



so wird 1 ccm Normal-Kalilauge (0,056 g KOH enthaltend) grade 0,063 g Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  sättigen. Mithin werden 22,9 ccm Normal-Kalilauge genau  $22,9 \times 0,063$  g d. i. = 1,4427 g Salpetersäure sättigen. Diese Menge ist in 5 ccm d. i. 5,765 g Salpetersäure von 1,153 spez. Gewicht enthalten. Daher sind in 100 g = 25,02 g enthalten,

$$\begin{array}{l} 5,765 : 1,4427 = 100 : x \\ x = 25,02 \end{array}$$

mithin ist die Salpetersäure rund 25procentig. Zur Ausführung pipettirt man 5 ccm der auf 15° C. temperirten Salpetersäure in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen, fügt etwa 50 ccm Wasser und 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und lässt Normal-Kalilauge bis zur 2—3 Minuten bestehenden Rothfärbung zulaufen.

**Aufbewahrung.** Die Salpetersäure gehört zu den vorsichtig aufzubewahrenden Substanzen. Ausserdem ist sie in Gefässen mit Glasstopfen unterzubringen, da Korke von Salpetersäure sehr schnell zerstört werden. Die Aufbewahrung hat ferner an einem kühlen Orte, vor Sonnenlicht geschützt, zu erfolgen, weil, wie schon erwähnt, die Salpetersäure im direkten Sonnenlicht unter Gelbfärbung zersetzt wird. Durch Untersalpetersäure gelb gewordene Salpetersäure kann man durch Erwärmen auf dem Wasserbade wieder entfärben. Vor Staub ist die Salpetersäure gut zu schützen, da dieser gleichfalls Veranlassung zur Zersetzung geben würde. — Wird reine Salpetersäure im Ballon bezogen, so thut man gut, den Inhalt desselben recht bald nach der Ankunft in Flaschen von 5—10 Litern zu vertheilen. Die Flaschen sind nur zu  $\frac{9}{10}$  ihres Volumens anzufüllen, damit die Säure Gelegenheit hat, sich auszudehnen, ohne die Gefässe zu zertrümmern oder die Stopfen hinauszuschleudern.

Die Dispensation reiner Salpetersäure erfolge in Flaschen mit Glasstöpseln. Bei grösseren Mengen verklebe man die letzteren noch mit etwas

Baumwachs. Man mache die Abholenden auch auf die gefährlichen Eigenschaften der Säure aufmerksam. Durch Salpetersäure in gefärbten Stoffen verursachte Flecken sind in der Regel durch Ammoniak nicht mehr zu entfernen, weil die betreffenden Farbstoffe durch die Salpetersäure oxydirt werden, z. B. Indigo zu Isatin.

Das Einathmen von Salpetersäuredämpfen in grösserer Menge ist bisweilen augenblicklich nicht belästigend. Es sind aber Fälle bekannt, in denen — obgleich zunächst eine Schädigung nicht empfunden wurde — der Tod nach mehreren Stunden völligen Wohlbefindens erfolgte, eine Mahnung, sich dem Einathmen von Salpetersäuredämpfen nicht unvorsichtig auszusetzen.

Wenn konc. Salpetersäure sich auf leicht oxydirbare und leicht entzündliche Stoffe, z. B. Holzspähne, Stroh, Lumpen u. s. w. ergiesst, so kann, namentlich in der heissen Jahreszeit, Selbstentzündung erfolgen. Doch ist diese Gefahr bei den später zu behandelnden konzentrirteren Säuren wesentlich grösser.

**Wirkung und Anwendung.** Auch in verdünntem Zustande wird Salpetersäure vom Magen aus weniger gut vertragen als andere Säuren. Man giebt sie innerlich nur selten und dann in grosser Verdünnung (1 : 200) bei Leberaffektionen, Gelbsucht, Bright'scher Krankheit. Aeusserlich wirkt sie in konzentrirtem Zustande stark ätzend, erzeugt gelbgefärbte Schorfe. Man benutzt die konzentrirte Säure als Aetzmittel. Mit Wasser verdünnt zu reizenden Fussbädern (30—50 g auf ein Fussbad), zum Bepinseln von Frostbeulen (1 Acid. nitric. 10 Aq. Cinnamomi), doch dürfen offene Stellen nicht vorhanden sein, in sehr starker Verdünnung als Verbandwasser bei Hospitalbrand.

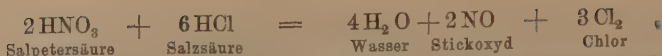
Technisch findet Salpetersäure in den verschiedensten Stärken eine sehr ausgedehnte Anwendung: als Reagens in der Analyse, als Beizmittel in der Metallindustrie (sog. Brenne) zur Herstellung der Nitroverbindungen, Nitrobenzol, Pikrinsäure u. a. m., zur Darstellung von Schiessbaumwolle und Collodiumwolle, Nitroglycerin, von Silbernitrat u. dergl. mehr.

Solidificirte Salpetersäure, *Acidum nitricum solidificatum*, wurde von Bivallié gegen Krebsgeschwüre empfohlen. Zu ihrer Bereitung, welche jedoch stets unmittelbar vor der Anwendung geschehen muss, giebt man an einem luftigen Orte einige Charpiebüschchen in einen durch heisses Wasser zuvor erwärmten Porzellanmörser und betropft die Charpie unter Drücken mit dem warmen Pistill mit einer Salpetersäure von circa 1,35 spez. Gewicht, welche also hier sehr gut durch doppeltes Scheidewasser ersetzt werden kann, bis eine gallertartige Masse entstanden ist. Diese Masse wird 15 Minuten lang auf dem von einem nassen Tuche eingefassten Krebsgeschwür liegen gelassen, und nach ihrer Beseitigung wird die Wunde mit gesättigter Alaunlösung gewaschen. Diese Aetzung soll angeblich nicht sehr schmerzhaft sein.

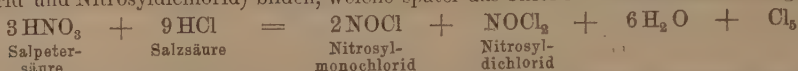
*Acidum compositum Reitzii*, welches äusserlich und innerlich gegen Krebs angewendet wird, bereitet man in folgender Weise: 160,0 Acid. nitric., 10,0 Acid. hydrochloric., 10,0 Aether und 7,5 Borax werden in eine sehr geräumige Flasche gegossen und nach dichtem Verschluss derselben 1—2 Tage bei Seite gestellt, bis sich in der Mischung die chemische Umsetzung vollendet hat. Dann giesst man das Gemisch in kleinere Gefässe. Das Liniment, mit welchem Reitz die Behandlung des Carcinoma beginnt, ist: Rp. *Acidi comp. Reitzii* 3,0, *Olei Hyoscyami*, *Olei Olivar. ana* 25,0. M. Damit werden die Extremitäten täglich vor dem Schlafengehen eingerieben (dem Verlaufe der Lymphgefässe folgend). Innerlich lässt Reitz gebrauchen: Rp. *Acidi comp. Reitzii* 2,0, *Spiritus aetherei* 4,0. M. S. Täglich 1mal 10 Tropfen in Zuckerwasser.

*Acidum chloro-nitrosus*, *Acidum nitro-hydrochloricum dilutum* (Anglorum), *Acidum nitroso-chlorosum*, *Acidum chloro-nitricum*, *Aqua Regis*, *Aqua regia*, **Königswasser**, **Salpetersalzsäure**, *Diluted nitro-hydrochloric acid*, ist ein Gemisch aus 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure, welches nur zum Gebrauch hergestellt wird. Die erste Ausgabe der Ph. Germ. hatte dieses Gemisch recipirt, die zweite Ausgabe hat es gestrichen, obgleich es von Aerzten, wenn auch sehr selten, noch gefordert wird.

Dieser Mischung gaben die Alchymisten den Namen „Königswasser“, weil es nur mit ihrer Hülfe möglich war, das Gold, den König der Metalle, aufzulösen. Weder Salpetersäure noch Salzsäure für sich vermögen Gold aufzulösen, wohl aber thut dies eine Mischung beider. Uebrigens löst Königswasser auch Platin auf. Die Wirkung des Königswasser erklärt man entweder dadurch, dass Salpetersäure und Salzsäure unter Bildung von Chlor auf einander einwirken, so dass das Chlor das wirksame Agens im Königswasser ist:



oder dadurch, dass sich zunächst Chlorverbindungen der Salpetersäure (Nitrosylmonochlorid und Nitrosyldichlorid) bilden, welche später das Chlor im Atom-Zustande abgeben:



Wenn *Aqua regia* zu Fussbädern verordnet wird, so mischt man sie aus den reinen Säuren zusammen, da das Arzneibuch die rohe Salzsäure überhaupt nicht mehr aufgenommen hat. Zu Fussbädern dieser Art dürfen nur Wannen aus Holz Verwendung finden.

## Acidum nitricum crudum.

**Rohe Salpetersäure. Scheidewasser. Aqua fortis. Spiritus nitri acidus. Eau forte. Esprit de nitre. Acide nitreux blanc. Acide azotique du commerce. Spirit of nitre.**

Klare, farblose oder gelblich gefärbte, in der Wärme ohne Rückstand flüchtige, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,38—1,40 spez. Gewicht, in 100 Theilen mindestens 61 Theile Salpetersäure enthaltend.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Die Pharm. Germ. I. hatte die rohe Salpetersäure aufgenommen. Die Pharm. Germ. II. hatte sie gestrichen, und das Arzneibuch für das Deutsche Reich (Pharm. Germ. III.) hat sie wieder aufgenommen.

**Darstellung.** Die Darstellung der rohen Salpetersäure erfolgt fabrikmässig, in der Regel im Anschluss an die Schwefelsäurefabrikation. Als Ausgangsmaterial dient der billigere Chilesalpeter und eine rohe Schwefelsäure (Pfannensäure), wie sie nach dem Abdampfen der Kammersäure in den Bleipfannen resultirt. Die Destillation erfolgt entweder aus gläsernen, oder — was der häufigere Fall ist — aus gusseisernen Retorten. Das letztere ist aus dem Grunde möglich, weil Schwefelsäure, sowohl wie Salpetersäure in concentrirtem Zustande Eisen nur wenig angreifen.

Das Verhältniss zwischen Chilesalpeter (Natriumnitrat) und Schwefelsäure wird so gewählt, dass sich als Endprodukt Natriumdisulfat bilden kann, so dass also die Reaktion bei relativ niedriger Temperatur und deshalb ohne erhebliche Zersetzung der Salpetersäure zu Ende geführt werden kann. Auf 100 Th.  $\text{NaNO}_3$  werden 110 Th. Schwefelsäure angewendet, das ist etwas weniger als 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für 1 Mol.  $\text{NaNO}_3$  und zwar deshalb, weil Chilesalpeter für diese Darstellung doch nicht in chemisch reinem Zustande benutzt wird.

In der Grosstechnik erfolgt die Destillation der Salpetersäure aus liegenden Cylindern *A*, welche an den Stirnflächen mit Steinplatten verschlossen und deren obere Hälften bisweilen mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind (heisse Salpetersäuredämpfe greifen Gusseisen wenig an, wohl aber kalte); die entweichenden Säuredämpfe werden in einer Reihe von Steinzeug-Bombonnes *B* verdichtet. Die nicht verdichteten rothen Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure treten in einen mit Thonringen ausgesetzten Thurm *D*, in welchem Wasser herabfliesst. Dieses löst die rothen Dämpfe zu verdünnter Salpetersäure auf, welche sich in den Bombonnes *C* sammelt. Gewöhnlich sind zwei Retorten und zwei parallele Reihen Bombonnes mit einem Thurme verbunden. Die ersten Bombonnes enthalten die aus den Rohmaterialien stammende Schwefelsäure, die letzten das flüchtige Chlor, die mittleren können fast reine Säure liefern.

Das Rohdestillat ist von aufgelöster salpetriger Säure und Untersalpetersäure roth gefärbt. Um diese zu entfernen, wird durch die in den Bombonnes befindliche Säure Luft geblasen, welche die rothen Dämpfe und einen Theil des Chlors mit fortführt



(„Bleichen“ der Salpetersäure). Die entweichenden Gase werden in den Kondensationsthurm *D* geleitet.

**Eigenschaften.** Die rohe Salpetersäure bildet eine klare, farblose oder — durch gelöste Stickoxyde — schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche an der Luft mässig raucht, und in der Wärme völlig flüchtig ist. Die Flüchtigkeit ermittelt man zweckmässig durch Verdampfen von etwa 10 ccm der Säure in einer Glasschale. Ihr spezifisches Gewicht bewegt sich zwischen 1,38 bis 1,40 entsprechend einem Gehalte von 61—65%  $\text{HNO}_3$ . Wenn die Säure in der Wärme des Wasserbades völlig flüchtig und nicht zu stark gefärbt ist, so bietet die Bestimmung des spezifischen Gewichtes hinreichende Gewähr für den richtigen Gehalt an Salpetersäure.

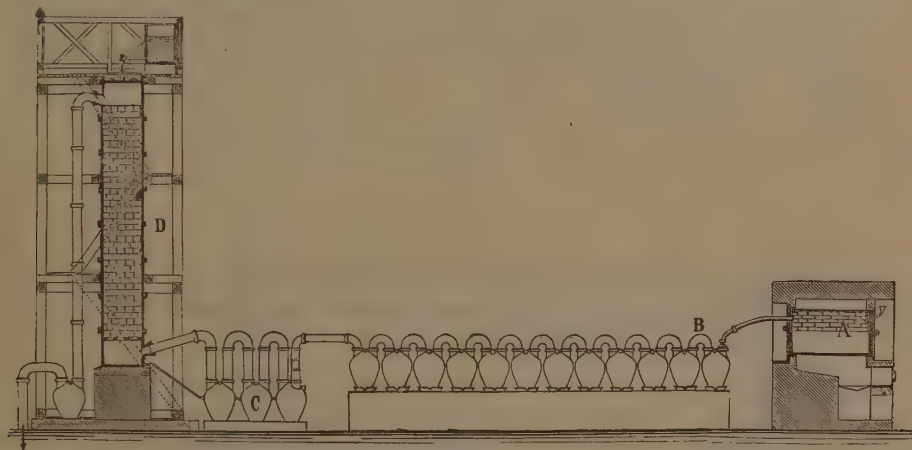


Fig. 28.

Von Verunreinigungen, auf welche übrigens das Arzneibuch Rücksicht nicht nimmt, kommen in der rohen Salpetersäure stets vor: kleine Mengen von Schwefelsäure, freies Chlor, Untersalpetersäure, bisweilen auch Jod oder Jodsäure, welche letzteren begreiflicher Weise dem Chilesalpeter entstammen. Von nicht flüchtigen Verunreinigungen, welche im Verdampfungsrückstand sich zeigen würden, kommen gelegentlich einmal Eisen und Natriumnitrat vor. Eine etwa nothwendig werdende Prüfung würde sich an die unter *Acidum nitricum* angegebene anzulehnen haben.

**Aufbewahrung.** Die rohe Salpetersäure ist ebenso wie die reine Salpetersäure in Flaschen mit Glasstopfen (Korke werden sehr schnell zerstört) vorsichtig aufzubewahren. Da die Dampfspannung dieser Säure erheblich grösser ist als diejenige der reinen Säure, so ist die Aufstellung an einem kühlen, vor direktem Sonnenlicht geschützten Orte für sie noch viel wichtiger als für *Acidum nitricum purum*. Auch empfiehlt es sich, die Standgefässe auf Porzellanteller zu stellen und mit eingeschliffenen Ueberfangglocken zu versehen, um das Entwickeln von Salpetersäuredämpfen, welche neben Brom die schlimmsten Feinde der rothen Emailleschrift sind, nach Möglichkeit zu verhüten. Aus diesem Grunde halte man auch keine zu grossen Vorräthe in der Officin. Das Oeffnen eines Gefässes mit roher Salpetersäure besorge man vorsichtig, lediglich mit Daumen und Zeigefinger und halte die Hand so, dass sie möglichst entfernt von der Oeffnung bleibt, da durch die stets vorhandene Spannung in dem Gefässe regelmässig kleine Tröpfchen verspritzt werden, welche, auf die Haut gelangend, unangenehm prickeln.

Gefässe mit Salpetersäure fülle man niemals mehr als zu  $\frac{4}{5}$  ihres Inhaltes an; zum Versande verkittet man die Stopfen mit Baumwachs. Soll übrigens

Salpetersäure versendet werden, so lasse man sie erst mittlere Temperatur annehmen, fülle sie keineswegs kalt ein, weil durch eine später erfolgende Erwärmung und Ausdehnung leicht Bruch der Gefässe erfolgen kann. Diese Vorsichtsmassregel ist um so wichtiger, als Salpetersäure, von der Konzentration der rohen, Heu, Stroh, Holz-, Sägespähne und dergl. sehr leicht in Brand setzen kann.

**Anwendung.** Die medicinische Anwendung der rohen Salpetersäure ist eine äusserst seltene. Jedenfalls wird sie nur zur äusseren Anwendung und zwar vielleicht einmal gelegentlich zu Fussbädern verordnet werden. Im Handverkauf wird sie bisweilen zum Ätzen von Warzen, auch für die Thierarzneypraxis gefordert und ist dann nur mit der entsprechenden Vorsicht abzugeben.

Dagegen ist ihr Verbrauch zu technischen Zwecken recht gross. Die Metallindustrie benutzt sie zu Beizen (eine sog. Brenne ist eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure event. mit Zusatz von Russ und Kochsalz); sie dient ferner zum Vertieftätzen in Metalle, zur Darstellung von Collodiumwolle, Schiessbaumwolle; zum Dunkelbeizen von Mahagoniholz, kurz, es ist eine der in der Technik am meisten gebrauchten Säuren.

## Acidum nitricum fumans.

**Rauchende Salpetersäure. Acidum nitroso-nitricum. Spiritus Nitri fumans.**

**Acide azotique fumant.**

Klare, rothbraune, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit, welche erstickende gelbrothe Dämpfe ausstösst. Spez. Gewicht 1,45—1,50.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Nomenklatur.** Die (rothe) rauchende Salpetersäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen farblosen Salpetersäure dadurch, dass sie im Grossen und Ganzen fast wasserfreies Salpetersäurehydrat ist, in welchem reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd = Untersalpetersäure  $\text{NO}_2$  aufgelöst sind. In Folge dieses Gehaltes an Untersalpetersäure besitzt diese Säure eine mehr oder weniger rothbraune Färbung und dazu die Eigenschaft, an der Luft reichliche gelbrothe Dämpfe auszustossen.

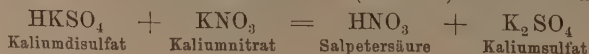
Da man in chemischen Kreisen mit dem Namen „weisse rauchende Salpetersäure“ sehr häufig eine Salpetersäure von rund 70 Proc.  $\text{HNO}_3$  und dem spez. Gewicht von etwa 1,40—1,45 bezeichnet, so ist es, um Missverständnissen vorzubeugen, nicht unnütz, das in Frage stehende Präparat in der Praxis als „rothe rauchende Salpetersäure“ zu charakterisiren.

**Darstellung.** Die Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure erfolgte früher ausschliesslich in der Weise, dass man 2 Mol. Kaliumnitrat (Kalisalpeten) mit 1 Mol. Schwefelsäure der Destillation unterwarf. Dabei verläuft in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung der Salzsäure angegeben, der Prozess in zwei Stadien. In dem ersten Stadium wirkt die Schwefelsäure auf 1 Mol. Kaliumnitrat unter Bildung von Salpetersäure und Kaliumdisulfat ein:

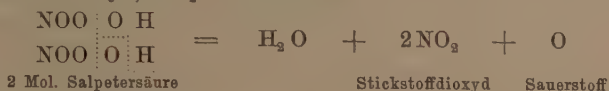


Dieser Theil der Reaktion spielt sich bei etwa 150° C. ab: die Folge davon ist, dass die in Freiheit gesetzte Salpetersäure unzersetzt übergeht.

Wird nun die Temperatur erhöht, so wirkt über 200° C. das gebildete Kaliumdisulfat nun auf das noch vorhandene (zweite) Molekül Kaliumnitrat ein:



Es wird nun auch die zweite Hälfte der Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Da aber diese Reaktion bei einer Temperatur (200–300° C.) sich abspielt, bei welcher Salpetersäure nicht mehr unzersetzt bestehen kann, so wird die Salpetersäure zersetzt und zwar zerfällt sie dabei in Wasser, Untersalpetersäure (= Stickstoffdioxyd)  $\text{NO}_2$  und Sauerstoff



Während der Sauerstoff entweicht, verflüchtigen sich das gebildete Wasser, sowie die Untersalpetersäure; beide werden in der Vorlage verdichtet, so dass die aus dem ersten Stadium der Reaktion herstammende, in der Vorlage befindliche, annähernd wasserfreie Salpetersäure nun durch das gebildete Wasser (circa 8 Proc.) etwas verdünnt, andererseits aber mit Stickstoffdioxyd gesättigt wird.

Es liegt also hier gerade der umgekehrte Fall vor, wie bei der Darstellung der reinen farblosen Salpetersäure, dem *Acidum nitricum*. Während man bei dem letzteren Zersetzung und damit Bildung von Stickstoffdioxyd durch Ver-

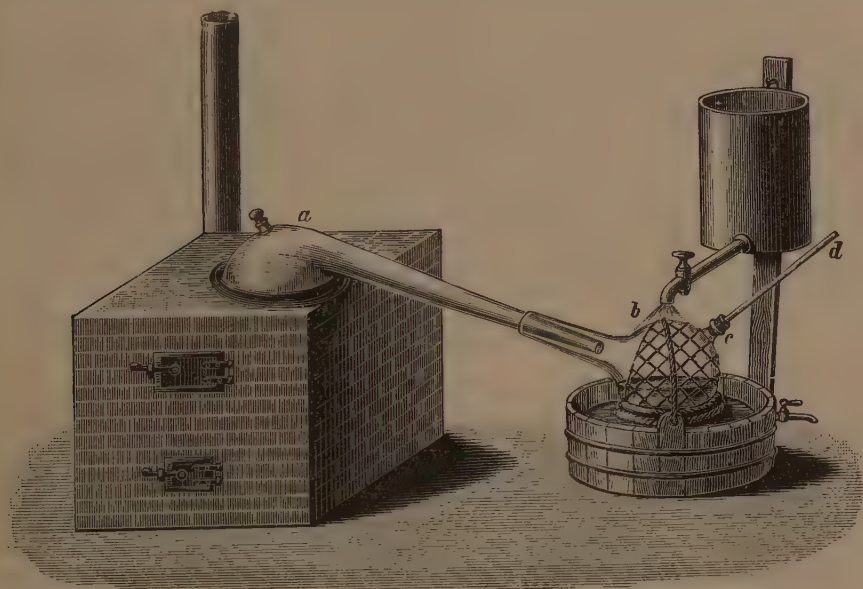


Fig. 29.

mehrung der anzuwendenden Schwefelsäuremenge möglichst zu vermeiden sucht, strebt man bei der Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure die Entwicklung von Stickstoffdioxyden durch Verminderung der Schwefelsäuremenge auf das theoretische Verhältniss direkt an.

Die Ausführung der oben skizzirten Darstellung erfolgt in nachstehender Weise:

In eine möglichst gut in die Kapelle hineinpassende trockene Retorte *a* mit recht langem Schnabel bringt man 2 Th. (= 2 Mol.) getrockneten und gesiebten reinen Kalisalpeter so, dass die Retorte höchstens zur Hälfte angefüllt ist. Die Retorte wird in die Kapelle eingesetzt und über die Salzsäure hinaus in trocknen Sand eingebettet. Dann giesst man 1 Th. (1 Mol.) möglichst starke Englische Schwefelsäure auf und setzt eine tubulirte Vorlage *b* an. Dieselbe muss mindestens ebenso gross sein, wie die benutzte Retorte, und gut gekühlt werden können. In den Tubus *c* wird ein Glasrohr *d* ein-



gesetzt, welches man in ein Gefäß mit Wasser oder Alkalilauge, event. auch in einen Schornstein einmünden lässt. Wenn der Apparat ordnungsmässig zusammengesetzt ist, beginnt man langsam zu feuern. Zunächst entweichen rothe Dämpfe, dann destillirt wasserfreies, ziemlich ungefärbtes Salpetersäurehydrat  $\text{HNO}_3$  über. Wenn etwa die Hälfte der zu erwartenden Salpetersäure übergegangen ist und der Retorteninhalt ein trocknes Aussehen angenommen hat, so verstärkt man langsam das Feuer. Die durch Einwirkung des Kaliumdisulfates auf den noch vorhandenen Salpeter in Freiheit gesetzte Salpetersäure zerfällt bei dieser Temperatur in Wasser, Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Retorte und Vorlage füllen sich mit einem braunen, fast schwarzen Dampf, an und es ist nun nothwendig, die Vorlage sehr gut (durch Eiswasser) zu kühlen. Die Hauptmenge der braunen Dämpfe von (Untersalpetersäure) Stickstoffdioxid verdichtet sich in der Vorlage bez. löst sich in der dort schon befindlichen Salpetersäure auf; ein kleinerer Theil verflüchtigt sich zugleich mit dem frei werdenden Sauerstoff durch das Glasrohr des Tubulus und wird entweder durch Wasser oder Alkali aufgefangen, oder in einen Schornstein abgeleitet. Wenn der Inhalt der Retorte wieder sichtbar wird, kann man annehmen, dass die Operation beendigt ist.

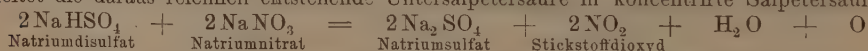
Diese früher ausschliesslich angewendete Methode giebt ein vorzügliches Präparat, hat aber den Nachtheil, dass eine ziemlich hohe Temperatur angewendet werden muss, durch welche die Retorte gefährdet ist. Ausserdem ist es schwierig, den aus neutralem Kaliumsulfat bestehenden Salzrückstand aus der Retorte herauszubringen, ohne sie zu zertrümmern.

Aus diesen Gründen hat man die Vorschrift dahin modificirt, dass man so viel Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters anwendet, dass Kaliumdisulfat als Endprodukt und eine von Untersalpetersäure ziemlich freie Salpetersäure resultirt. Um dieser einen Gehalt an Untersalpetersäure einzuverleiben, setzt man entweder während der Destillation leicht oxydirbare Körper wie Kohle, Schwefel, Stärke hinzu, welche schon bei niedrigerer Temperatur einen Theil der Salpetersäure zu Untersalpetersäure reduciren, oder man sättigt farblose Salpetersäure mit ad hoc entwickelten Untersalpetersäuredämpfen.

Nach Brunner übergiesst man in einer Retorte 100 Th. Salpeter und 5 Th. Schwefelblumen (oder 100 Th. Salpeter und 3,5 Th. gepulverte Stärke) mit 100 Th. concentrirter Schwefelsäure und destillirt bei Anwendung von Schwefelblumen 50 Th., bei Anwendung von Stärke 60 Th. ab. Im ersten Falle enthält das Destillat deutliche Mengen von Schwefelsäure, von denen es durch Rektifikation bei nicht zu hoher Temperatur befreit werden kann.

Nach einem anderen Vorschlage entwickelt man durch Erhitzen von 1 Th. Stärkemehl und 20 Th. Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht Untersalpetersäure (= Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$ ) und leitet diese in Salpetersäure von 1,45–1,50 spez. Gewicht.

Bei der fabrikmässigen Darstellung benutzt man eiserne Destillirgefässe, unterwirft Gemische aus gleichen Mol. Natriumdisulfat und Natriumnitrat der Destillation und leitet die daraus reichlich entstehende Untersalpetersäure in concentrirte Salpetersäure:



**Eigenschaften.** Die stärkste, rothe, rauchende Salpetersäure hat ein spez. Gewicht von 1,50–1,52 und ist nahezu reines Salpetersäurehydrat, welches Untersalpetersäure gelöst enthält. Dadurch dass das Arzneibuch ein spez. Gewicht von 1,45–1,50 fordert, lässt es einige, übrigens nicht in Betracht kommende Procente Wasser zu.

Im Uebrigen bildet die rauchende Salpetersäure des Arzneibuches eine klare, rothbraune Flüssigkeit (nur schwach orangegelb gefärbte Präparate wären demnach nicht zulässig), welche bei gewöhnlicher Temperatur rothgelbe, ätzende, erstickende Dämpfe ausstösst, beim Verdünnen mit Wasser unter Entwicklung von Stickoxydgas sich erst grünlich, dann bläulich färbt, schliesslich in eine farblose Flüssigkeit übergeht. Diese Farbenwandlung beruht in dem Zerfallen des Untersalpetersäureanhydrides in Salpetersäure und Salpetrigsäureanhydrid, dessen Blau mit dem Gelb des ersteren Anhydrids Grün erzeugt. Beim Erwärmen wird sie unter Abgabe der in ihr gelösten Untersalpetersäure fast oder ganz farblos, beim stärkeren Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

**Prüfung.** Dieselbe beschränkt sich auf die Ermittlung des spez. Gewichtes und der völligen Flüchtigkeit.

1) Das spez. Gewicht betrage 1,45—1,50. Zur Ermittlung temperire man die Säure zweckmässig zunächst auf 15° C., dann nehme man das spez. Gewicht mit Hilfe eines Aräometers und hüte sich dabei vor dem Einathmen der aufsteigenden Dämpfe. Aräometer und Cylinder sind sofort mit viel Wasser abzuspülen, und jeder etwa vergossene Tropfen Salpetersäure ist sofort mit einem nassen Schwamme wegzuwischen. Sogenannte empirische Proben zur Bestimmung des spez. Gewichtes vermeide man, denn sie geben keine entscheidende Antwort, und schliesslich ist doch gerade der Apotheker derjenige, der eine solche Operation in erster Linie ohne Schaden auszuführen im Stande sein muss.

Um die völlige Flüchtigkeit festzustellen, verdampfe man — wenn die Säure chlorfrei ist — 5 bis 10 ccm in einer blanken Platinschale unter einem gut ziehenden Abzuge; es darf dann ein Rückstand nicht wahrzunehmen sein. Derselbe könnte aus Kalium- oder Natriumnitrat bestehen. Wäre die Säure chlorhaltig, so würde die Platinschale angegriffen werden und unter allen Umständen ein Rückstand von Platinchlorid hinterbleiben. In diesem Falle nehme man das Verdampfen in einem Glasschälchen vor.

Obgleich das Arzneibuch dies nicht vorschreibt, so empfiehlt es sich noch, die rauchende Salpetersäure auf Chlor und Schwefelsäure zu prüfen. Man verdünne sie im Verhältniss von 1:50 und prüfe nun einen Theil mit Baryumnitrat, es darf innerhalb 5 Minuten eine Trübung von Baryumsulfat nicht erfolgen, einen anderen Theil mit Silbernitrat, welches keine Trübung oder Opalescenz hervorbringen darf.

Es empfiehlt sich, nur solche Säure vorrätig zu halten, welche diese Prüfungen aushält. Denn die angeschaffte rauchende Salpetersäure wird der Hauptsache nach nicht zu medizinischen, sondern vielmehr zu technischen Zwecken verbraucht. Es kommt gar nicht selten vor, dass zu chemischen Zwecken rauchende Salpetersäure in der Apotheke geholt wird, in der Voraussetzung, dass das Präparat chlor- bez. schwefelsäurefrei ist. Wie beschämend für den Apotheker, wenn ihm dasselbe dann von dem betreffenden Chemiker mit Protest zurückgeschickt wird.

**Aufbewahrung.** Für die rauchende Salpetersäure gilt bezüglich der Aufbewahrung das bei Acidum nitricum Gesagte in noch verstärktem Maasse. Man bringe die rauchende Salpetersäure in starkwandigen Glasstopfengefässen unter, welche zweckmässig mit aufgeschliffenen Ueberfangkappen aus Glas versehen sind, und stelle die Gefässe auf Untersätze von Porzellan. Als Aufbewahrungsort wähle man einen möglichst kühlen, vor direktem Sonnenlicht völlig geschützten Platz im Keller. Diese Vorsichtsmassregel ist durchaus nothwendig, denn eine Temperaturerhöhung von einigen Graden oder das Auffallen von Sonnenstrahlen während kurzer Zeit reicht hin, eine solche Dampfspannung in dem Gefässe zu erzeugen, dass der Stopfen herausgeschleudert wird, woraus natürlich unberechenbare Folgen entstehen können.

In der Offizin wird der praktische Apotheker rauchende Salpetersäure überhaupt nicht vorrätig halten, da durch die nun einmal unvermeidliche Dampfentwicklung der Säure die rothe Emailleschrift der Separandagefässe binnen Kurzem bis zur Unkenntlichkeit zerstört wird.

Bei dem Dispensiren der Säure beachte man folgende Winke: Der Stopfen des Gefässes ist mit Daumen und Zeigefinger vorsichtig zu lüften, während man den übrigen Theil der Hand möglichst abgewendet hält, um von den mit dem Dampfe stets heraustretenden Säuretröpfchen, welche schmerzhaft Brandbläschen erzeugen, nicht getroffen zu werden. Zum Einfüllen bediene man sich stets eines Trichters und zwar nehme man das Einfüllen nicht in der Offizin, sondern im Laboratorium vor. Vor dem Einathmen des Säuredämpfe hüte man sich nach Möglichkeit und benutze als Gegenmittel Alkohol,

den man als Dampf einathmet oder in Likörform zu sich nimmt. Man hat nämlich die Beobachtung gemacht, dass in einigen Fällen zwar unmittelbar nach dem Einathmen von Salpetersäuredämpfen sich Beschwerden nicht einstellten, dass dagegen die scheinbar ganz gesunden Personen nach Verlauf von Stunden an Herzschlag plötzlich verstarben.

Auf die Haut gebracht, erzeugt rauchende Salpetersäure gelbe, sehr schmerzhaft und schwierig verheilende Brand- bez. Aetzwunden; die entweichenden Dämpfe färben Haut und Nägel durch Bildung von Xanthoproteinsäure gelb. Die Färbung wird durch Ammoniak noch intensiver und verschwindet überhaupt erst nach Abstossung der veränderten Schichten und nach Ersatz derselben durch neues Gewebe.

Zum Versande sind starkwandige Glasstopfenflaschen zu wählen und diese nur zu  $\frac{3}{4}$  ihres Inhaltes anzufüllen. Die gut eingeschliffenen Stopfen müssen mit Gips oder Baumwachs verklebt sein. Ferner ist das Gefäss in Kieselguhr oder Sand einzubetten, da Holzspähne, Stroh, Sägemehl, Papier etc. beim Befeuchten mit rauchender Salpetersäure sehr leicht der Selbstentzündung anheimfallen.

In den letzten Jahren sind wiederholt Eisenbahnwaggons in Folge Zertrümmerns von Salpetersäuregefässen in Brand gerathen.

**Wirkung und Anwendung.** In der legitimen Medicin findet rauchende Salpetersäure nur höchst selten äusserliche Anwendung als Aetzmittel bei Warzen, Muttermälern, syphilitischen Geschwüren. Man trägt sie alsdann mittelst eines Glaspinsels, Glasstabes oder auch eines Hölzchens auf.

Sollte rauchende Salpetersäure im Handverkauf zu Heilzwecken verlangt werden, so verweigere man sie mit dem Hinweis auf ihre Gefährlichkeit, event. gebe man sie an zuverlässige Personen gegen Giftschein ab.

In der Technik wird rauchende Salpetersäure vielfach gebraucht, namentlich zum Aetzen von Gravuren in Metall, ferner zur Bereitung von Schiessbaumwolle, von Nitrokörpern. In der organischen Analyse dient sie am häufigsten zur Bestimmung des Chlors nach Carius in zugeschmolzenen Glasrohr. Hierzu ist es natürlich nothwendig, dass das benutzte Reagens selbst chlorfrei ist.

Der Abgabe rauchender Salpetersäure zu technischen Zwecken an zuverlässige Personen steht nichts im Wege.

## Acidum phosphoricum.

**Phosphorsäure.** Acide phosphorique officinal Gall. Phosphoric acid.

Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,154 spez. Gewicht, in 100 Theilen 25 Theile Phosphorsäure enthaltend, nach Neutralisation mittelst Natriumkarbonatlösung mit Silbernitratlösung einen gelben, in Ammoniakflüssigkeit und in Salpetersäure löslichen Niederschlag gebend.

Wird 1 ccm Phosphorsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung vermischt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Phosphorsäure darf sich mit Silbernitratlösung weder in der Kälte, noch beim Erwärmen verändern; mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, werde sie ebenfalls nicht verändert und, mit 3 Raumtheilen Wasser verdünnt, weder durch Baryumnitratlösung, noch, nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, durch Ammoniumoxalatlösung verändert. — Mit 4 Raumtheilen Weingeist gemischt, bleibe die Säure klar. — 2 ccm der Säure mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt, dürfen nach dem Ueber-schichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung keine gefärbte Zone zeigen.



**Geschichtliches.** Die Entdeckung der Phosphorsäure, Ende des 17. Jahrhunderts, war eine natürliche Folge der Entdeckung des Phosphors (1669), und scheint Boyle damals auch schon einige Eigenschaften der von ihm entdeckten Phosphorsäure gekannt zu haben. Homberg stellte diese dann 1712 durch Verbrennen des Phosphors dar. Marggraff (Direktor der Hofapotheke in Berlin) lehrte die Abscheidung der Phosphorsäure (1740) zuerst aus dem Urinsalze (*Sal urinae nativum*, *Sal microcosmicum* Natriumammoniumphosphat), Scheele erkannte sie (1781) als einen Bestandtheil der Knochen und schied sie aus diesen, wenn auch noch auf einem umständlichen Wege, ab. Wiegleb (Apotheker in Langensalza) sättigte (1781) die aus Knochen abgeschiedene Phosphorsäure mit Ammoniumkarbonat, glühte das erhaltene Ammoniumphosphat und erhielt auf diese Weise zuerst glasige Phosphorsäure.

**Vorkommen.** Phosphorsäure kommt in der Natur in allen drei Reichen stets nur an Basen gebunden, niemals frei vor. Im Thierreich ist sie in der Form von Calciumphosphat Bestandtheil der Knochen, Zähne, Hörner, Schalen der Crustaceen. Ferner findet sich Phosphorsäure in Fleisch und in allen thierischen Flüssigkeiten, Milch, Harn u. s. w. Im Pflanzenreich finden wir Phosphorsäure in allen Pflanzenaschen, namentlich in denjenigen der Samen und Früchte. Die Pflanzen, und von diesen die Thiere, entnehmen die Säure dem Mineralreich, wo sie an Calcium und Magnesium gebunden in dem Boden enthalten ist. Ablagerungen von Phosphaten finden sich als: Apatit ( $3\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2 + \text{CaF}_2$  oder  $\text{CaCl}_2$ ), Phosphorit ( $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ ), Wawellit ( $2\text{Al}_2[\text{PO}_4]_3 + \text{Al}_2[\text{OH}]_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ ), Vivianit ( $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ), Grünbleierz ( $3\text{Pb}_3[\text{PO}_4]_2 + \text{PbCl}_2$ ), Sombrenit (Antillenguano, aus Calcium- und Aluminiumphosphat bestehend), Koprolithen (angeblich fossile Exkremente vorweltlicher Thiere), Struvit (Ammonium-Magnesiumphosphat), Triphyllin (Eisen-Lithiumphosphat), Talkapatit (Calcium-Magnesiumphosphat in Sibirien), häufiger als Raseneisenstein, Wiesenerz (Ferrophosphat mit Eisenoxyd und Silikaten) u. s. w.

**Handelssorten.** In den Handel kommt die Phosphorsäure als sog. Knochenphosphorsäure (*Acidum phosphoricum ex ossibus*), die früher officinell war, heute jedoch nur noch in der Technik Verwendung findet und als reine Phosphorsäure. Von letzterer führen die Preislisten auf: *Acidum phosphoricum crystallisatum*; ferner *Acidum phosphoricum glaciale* (ein Gemisch von Pyro- und Metaphosphorsäure), *Acidum phosphoricum pur.* von 1,30 spez. Gewicht, *Acidum phosphoricum pur.* (D. Arzneibuch) von 1,154 spez. Gewicht, endlich *Acidum phosphoricum*, sirupdick, von 1,70 spez. Gewicht = 60° Bé.

Die **Darstellung** kann in der Weise erfolgen, dass man die Phosphorsäure aus den natürlich vorkommenden, phosphorsauren Salzen, z. B. aus dem Calciumphosphat der Knochen durch stärkere Säuren (Schwefelsäure) abscheidet. (*Acid. phosphoricum ex ossibus.*) Indessen ist die auf diesem Wege zu gewinnende Phosphorsäure stets durch Calciumverbindungen und durch Schwefelsäure verunreinigt. Die Gewinnung der officinellen Phosphorsäure erfolgt in allen Fällen durch Oxydation des gelben Phosphors. Nur bezüglich der für diese Oxydation benutzten Verfahren existiren Verschiedenheiten, welche in den nachstehenden Vorschriften ihren Ausdruck finden.

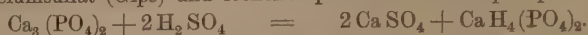
1. **Verbrennen von Phosphor an der Luft oder im Sauerstoffstrom.** In chemischen Fabriken wird Phosphorsäure dadurch hergestellt, dass man zunächst Phosphor (in Glashallons) an der Luft oder im Sauerstoffstrom verbrennt und das Verbrennungsprodukt, welches neben Phosphorsäureanhydrid noch Phosphorigsäureanhydrid sowie unveränderten Phosphor enthält, einer Nachoxydation mittels Salpetersäure unterwirft.

Erhebliche Mengen von Phosphorsäure werden auch in chemischen Fabriken bei der Darstellung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff aus Bromphosphor bez. Jodphosphor, sowie bei Bromirungen und Jodirungen mittelst Bromphosphor bez. Jodphosphor erhalten.

2. *Acidum phosphoricum per deliquium* stellt man auf die Weise dar, dass in einen Trichter, welcher auf eine Glasflasche gesetzt ist, 10–12 cm lange, offene, an einem Ende etwas verengte Glasröhren *ab*, die mit Phosphorstangen beschickt sind, gelegt werden. Ueber Trichter und Flasche stellt man eine oben offene Glasglocke oder Flaschen, deren Boden abgesprengt wurde. Das Ganze steht in einem Teller, auf dessen Boden Wasser gegossen wird, damit sich der Phosphor stets in einer feuchten Atmosphäre befindet, und wird an einen kühlen Ort (in den Keller) gestellt. Unter diesen

Bedingungen findet eine langsame Oxydation des Phosphors statt, das Oxydationsprodukt tropft in die Flasche und stellt eine fast farblose, ölarartige Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,185 dar. Es dauert aber Monate hindurch, bis eine erhebliche Menge Phosphor oxydirt ist; zu Anfang geht dies rascher, später aber sehr langsam. Da die in der Flasche angesammelte Säure ausser Phosphorsäure noch phosphorige und Unterphosphorsäure enthält, so muss dieselbe durch Oxydation mittelst Salpetersäure (s. u.) in Phosphorsäure übergeführt werden.

3. *Acidum phosphoricum ex ossibus*. Phosphorsäure, welche man aus Knochenasche, die 54–55 Proc.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  enthält, darstellt, ist zu pharmaceutischen Zwecken nicht, wohl aber zur Bereitung von Natriumphosphat verwendbar. Die Knochenasche wird zunächst mit concentrirter Schwefelsäure in Bleitrögen behandelt. Es bilden sich dabei unlösliches Calciumsulfat (Gips) und lösliches primäres Calciumphosphat:



Nachdem der Niederschlag des Calciumsulfates von der Phosphatlösung getrennt ist, wird diese mit Soda gesättigt, das ausfallende Calciumcarbonat abfiltrirt und zu der Lösung Baryumchlorid gesetzt. Dabei fällt Baryumphosphat aus, das dann schliesslich durch Schwefelsäure in Baryumsulfat und Phosphorsäure zersetzt wird. Diese Methode, welche von Neustadt angegeben wurde, ist wohl für die Fabrikation der Phosphorsäure im Grossen, aber nicht für die Darstellung im Kleinen verwendbar.

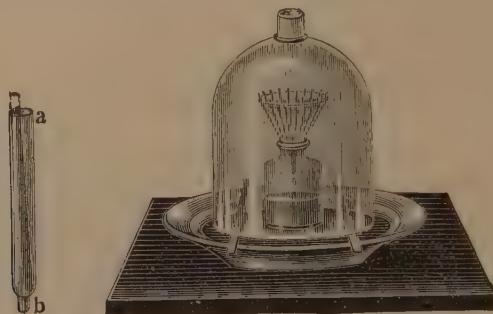


Fig. 30. Vorrichtung zur Darstellung von Acidum phosphoricum per deliquium.

4. Markoe hat folgende Bereitungsweise empfohlen, die aber grosse Vorsicht erfordert: In einen geräumigen Kolben giebt man 1 Th. Phosphor, 1 Th. Wasser und 6 Th. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,42), fügt einige Tropfen Brom oder Bromwasserstoffsäure und etwas Jod hinzu. In den Kolben steckt man einen Glastrichter, in welchen ein kleiner Trichter umgekehrt gestellt ist. Sowie die Reaktion beginnt, welche von starker Erwärmung begleitet ist, setzt man den Kolben sofort in eine grosse Schale mit Wasser. Anders Tags wird die Lösung in einer Schale erhitzt, theils um die Halogensäuren zu verjagen, theils um die phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen. Mehr als 100 g Phosphor dürfen nicht in Arbeit genommen werden (vgl. Archiv d. Pharm. 1876, 2. Hälfte S. 164).

Die Methode stützt sich auf Bildung von Bromjod, das in Berührung mit Phosphor in Phosphorbromid (meist Pentabromid) übergeht, welches wieder durch Wasser in Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure zerfällt u. s. w.



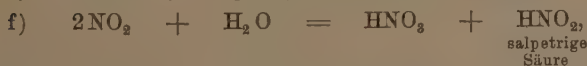
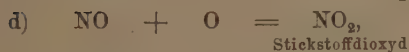
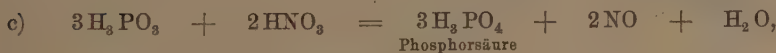
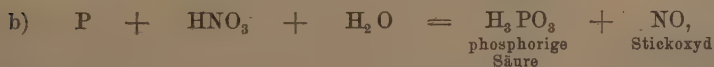
5. Die Darstellung der Phosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mittels Salpetersäure ist die einfachste Methode, die auch in verhältnissmässig kurzer Zeit sich ausführen lässt und ferner gegenüber dem Preise der Materialien sich relativ billig stellt. Diese Darstellungsweise zerfällt, wie überhaupt alle diejenigen, welche auf Oxydation des Phosphors beruhen, in drei Abschnitte: in die Lösung des Phosphors, vollständige Oxydation derselben und Befreiung der Säure von Arsen. Bei Anwendung der officinellen Salpetersäure (25procentig) entsteht bei deren Einwirkung auf Phosphor keinerlei Gefahr, weder für den Apparat, noch für den Arbeiter. Anders freilich verläuft die Operation, wenn man eine stärkere Säure mit einem Gehalt über

30 Proc. (spez. Gew. 1,35—1,5) nimmt. Hierbei ist die Oxydation eine so stürmische, dass der Phosphor an die Oberfläche der Flüssigkeit gerissen wird, sich entzündet und dann meist das Gefäss zertrümmert. Brennender Phosphor wird dabei umhergeschleudert und seine Dämpfe füllen den Arbeitsraum — eine sehr unangenehme und dabei gefährliche Situation für Mobiliar und Arbeiter. Diese Gefahr aber fällt weg, sobald, wie angegeben, eine schwächere Säure, namentlich die vom spez. Gew. 1,154 in Anwendung kommt.

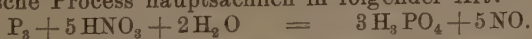
Uebergiesst man mit dieser Säure Phosphor, so bemerkt man erst nach mehrstündigem Stehen eine schwache Gelbfärbung der Säure, äusserlich ist keine weitere Einwirkung sichtbar. Dagegen beim Erwärmen, nach dem Schmelzen des Phosphors, steigen Gasbläschen von letzterem aus an die Oberfläche, die, sobald sie mit atmosphärischer Luft zusammentreffen, bräunlich rothe Dämpfe bilden.

Diese Erscheinung beruht auf der Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd, welches in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft in Stickstoffdioxyd, bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff theils in Salpetersäure, theils in Stickstofftrioxyd oder auch in salpetrige Säure übergeht. Der Phosphor wird zunächst zu Unterphosphorsäure, phosphoriger Säure und schliesslich zu Phosphorsäure oxydirt. Ein Theil des Phosphors geht bei 70° dampfförmig weg. Verdichtet man daher die Dämpfe, welche beim Erwärmen von Phosphor mit Salpetersäure entweichen, in einer gut gekühlten Vorlage, so findet sich in der letzteren ein Gemisch aus verdünnter Salpetersäure, salpetriger Säure, etwas Stickstoffdioxyd und überdestillirter Phosphor. Die so entweichenden Dämpfe sind mithin giftig, lässt man sie ungenutzt entweichen, so repräsentirt dies auch einen materiellen Verlust. Aus diesen Gründen ist die früher befolgte Methode, Phosphor in offenen Gefässen mit Salpetersäure zu oxydiren, geradezu verwerflich.

Die erwähnten Vorgänge finden ihre Erklärung in nachstehenden Gleichungen:



Hieraus ist ersichtlich, dass der Oxydationsprocess theils von der Gegenwart disponiblen Sauerstoffs, theils von der Wassermenge abhängt, die bei der Einwirkung Theil haben. Bei Anwendung sehr concentrirter Salpetersäure verläuft der chemische Process hauptsächlich in folgender Art:



Wenn wir nun annehmen, dass die letzte Gleichung das Ende des Vorgangs bedeutet, so würden theoretisch zur Oxydation von 100 Th. Phosphor 333,3 Th. wasserfreie Salpetersäure =  $\text{HNO}_3$  erforderlich sein:

$$\frac{\text{P}_3}{3 \times 31,5} : \frac{5\text{HNO}_3}{5 \times 63} = 100 : x \quad (x = 333,3)$$



oder von der officinellen 25 procentigen Säure  $4 \times 333,3 = 1333,2$  Th. derselben. Allein da ein Theil der Säure durch Verdampfen verloren geht, namentlich aber gegen Ende der Operation eine starke Verdünnung der Säure eintritt, und eine sehr verdünnte Salpetersäure selbst in der Wärme sehr wenig oxydierend auf Phosphor einwirkt, so müssen auf 100 Th. Phosphor etwa 1550—1630 Th. officinelle (25 procentige) Salpetersäure genommen werden.

Bei vorsichtiger Leitung der Operation reicht diese Menge Säure, um den Phosphor vollständig oder bis auf einen kleinen Rest zu lösen.

Ferner wähle man einen Phosphor, der frei ist von Schwefel oder nur Spuren desselben enthält, andernfalls würde man eine stark schwefelsäurehaltige Phosphorsäure erhalten, welche das Arzneibuch nicht zulässt. Phosphor, der bei mittlerer Temperatur (15—20° C.) beim Zerschneiden mit einer Papierschere brüchig, statt zähe ist, ist auch stark schwefelhaltig. Bleibt keine andere Wahl, als einen solchen Phosphor zu nehmen, so ist es zweckmässig, etwas weniger, etwa auf 100 Th. Phosphor nur 1400 Th. officineller (25 Proc.) Salpetersäure zu nehmen, wobei ein Theil des Phosphors und mit ihm fast sämtlicher Schwefel ungelöst zurückbleibt. Sollte der Phosphor metallische Verunreinigungen (Eisen, Zinn, Kupfer) enthalten, die von den Behältern herrühren können, in denen er

aufbewahrt war (in welchem Falle die Stangen einen bräunlichen oder schwarzen Ueberzug zeigen), so muss er von denselben befreit werden. Entweder geschieht dies durch Abschaben, oder durch 24stündige Maceration mit stark verdünnter Salz- oder Salpetersäure. Würde dadurch die dunkle Farbe der Phosphorstangen nicht entfernt sein, so muss man die Schale, in welcher der Phosphor mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser übergossen war, in warmes Wasser stellen, damit der Phosphor schmelze; beim Rühren mit einem Glasstabe wird die ursprünglich blassgelbe Farbe des Phosphors wieder hergestellt.



Fig. 31.

Nachdem wir diese theoretischen und praktischen Notizen vorausgeschickt haben, wollen wir zwei Darstellungsmethoden a) und b) durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure geben, die erste Methode allerdings mehr deshalb, weil sie sich bei den älteren Pharmazeuten bereits Freunde erwarb und einigen deshalb geläufiger sein dürfte.

a) 100 Th. Phosphor giebt man in eine Tubulatoreorte. Damit aber die durch den Tubus eingetragenen Phosphorstangen die Retorte nicht zertrümmern, ist es unbedingt erforderlich, dass die Retorte vorher mit einem Theil der Salpetersäure (im Ganzen 1600 Th.) beschickt und mit dem Halse nach oben gerichtet, auf einen Strohkranz gelegt werde, bevor man den Phosphor hineinschiebt (Fig. 31). Die Retorte darf nur bis zu  $\frac{1}{3}$  oder bis zur Hälfte von der Säure angefüllt sein, damit sie für eine unvorhergesehene stürmische Reaktion Raum lasse. Sie wird dann in eine Sandkapelle auf eine 1—1,5 cm starke Sandschicht gesetzt und daneben zur bessern Kontrolle der Temperatur ein Thermometer eingesteckt.

An den Retortenhals wird ein Kolben ohne Lutum gelegt und darauf mit der Heizung der Kapelle begonnen. Anfangs darf die Temperatur 65—70° nicht übersteigen, weil sonst die Oxydation des Phosphors zu stürmisch werden und die vorher bezeichneten unliebsamen, ja gefährlichen Erscheinungen eintreten könnten. Die Retorte füllt sich, ebenso auch später die Vorlage, mit gelbrothen Dämpfen, die theilweise zwischen Retortenhals und Kolben sich hervordrängen und wegen ihrer Schwere zu Boden sinken.

Bei einigermaßen guter Ventilation (geöffneter Thür u. s. w.) fallen diese Dämpfe gar nicht lästig. In Folge der chemischen Reaktion ist die Wärme in der Retorte stets etwas höher als die der Kapelle. Es destillirt dabei eine verdünnte, salpetrigsäurehaltige Salpetersäure, ebenso etwas Phosphor über. Sind etwa 250—300 Theile über-

gegangen, so wird der Kolben abgenommen und das Destillat mit Hülfe eines in den Tubus der Retorte eingesetzten Trichters zurückgegossen. Nun ist die Salpetersäure soweit verdünnt, dass eine Steigerung der Temperatur bis ca.  $90^{\circ}$  nicht nur ungefährlich, sondern auch für den schnelleren Gang der Reaktion nothwendig ist. Wenn dann wieder  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$  übergegangen ist, wird das Destillat wieder zurückgegossen und

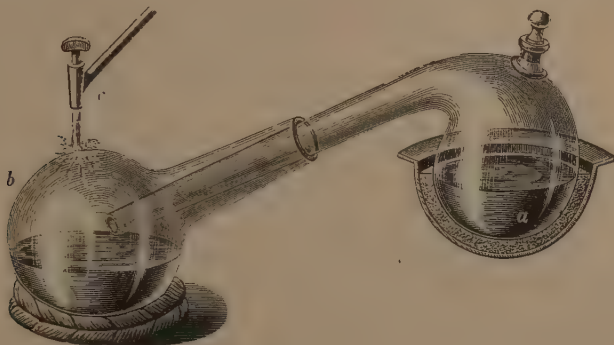


Fig. 32.

die Wärme auf  $100$ — $105^{\circ}$ , fast bis zum Sieden der Säure, gesteigert und später von Zeit zu Zeit das Destillat in die Retorte zurückgegeben. Schliesslich kann das Erwärmen bis zum schwachen Sieden des Retorteninhaltes gesteigert werden. Die zuletzt übergegangene Säure lässt sich entweder mit den am Boden liegenden Phosphorpartikelchen für eine spätere Darstellung verwenden, oder man benutzt die Säure zur jetzt folgenden Oxydation der phosphorigen Säure. Die Phosphorstückchen werden in das Standgefäss zurückgegeben.

Da die Anwendung eines Wasserbades zum Erwärmen der mit Salpetersäure und Phosphor beschickten Retorte nach übereinstimmenden Erfahrungen vor dem Sandbade keine Vortheile, eher Nachtheile bietet, weil dabei die Sicherheit der Retorte mehr als in einer Kapelle gefährdet ist, ebenso eine Gefahr bei einer etwas stärkeren Heizung der Kapelle, wie die angegebene, nicht vorliegt, so können wir auch nicht die Anwendung eines Wasserbades empfehlen. Die Vorlage (Kolben) ist nur bei der späteren Steigerung der Temperatur zu kühlen, anfangs genügt Luftkühlung.

b) Die Methode, die Oxydation des Phosphors mittels Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage vorzunehmen, hat Pharm. Britannia in praktischer Weise dahin abgeändert, dass sie die Operation in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler vornehmen lässt. Allerdings soll nach Ph. Brit. eine Salpetersäure von 1,228 spez. Gewicht (36,75 Proc.  $\text{HNO}_3$ ) in Anwendung kommen, die aber, wie bemerkt, zu heftig einwirkt, so dass die Entzündung des Phosphors dabei nicht ausgeschlossen ist. Dagegen bietet die Verwendung eines Rückflusskühlers so wesentliche Ersparnisse an Material und Arbeit, dass Niemand sich veranlasst findet, die Darstellung in anderer Weise vorzunehmen, wenn er Gelegenheit fand, beide Oxydationsmethoden nebeneinander zu prüfen. Es wird bei der demnächst zu beschreibenden Methode nicht nur Salpetersäure und Phosphor gespart, sondern namentlich auch das lästige Zurückgiessen der überdestillirten Salpetersäure vermieden.

Man nimmt einen Stehkolben, giebt in denselben auf 100 Th. Phosphor nur 1450—1470 Th. officinelle Salpetersäure (spez. Gewicht 1,154) und verbindet den Kolben, wie vorstehende Figur zeigt, mittels eines Gummipropfens mit einem Rückflusskühler (senkrecht aufgesetzten Liebig'schen Kühlapparat). Der Gummipropfen wird durch die

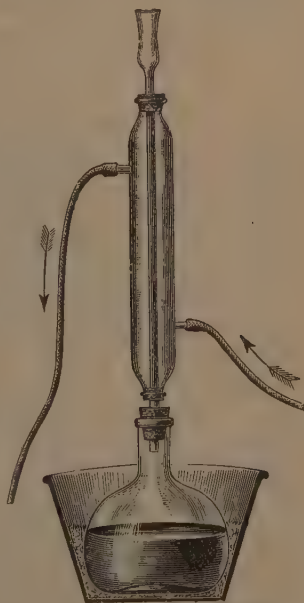


Fig. 33. Kolben mit Rückflusskühler im Sandbade.

Dämpfe der Salpetersäure fast gar nicht angegriffen und bleibt vollständig brauchbar zu anderen Verwendungen. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, stellt man ihn in ein Sandbad mit flachem Boden, in welchem er auf einer Sandschicht von 1—1,5 cm steht, und umgibt den Kolben bis zum Stande der Flüssigkeit mit Sand. Ein Thermometer wird hier entbehrlich durch die Beobachtung der zurücktropfenden Flüssigkeit. Zu Anfang wird auch hier nur schwach, später etwas stärker erhitzt, bis schliesslich der Kolbeninhalt ins Sieden kommt. Bei guter Kühlung tropfen die verdichteten Dämpfe in den Kolben zurück, während Stickoxyde ( $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$ ) aus der Oeffnung des Rückflusskühlers bis etwa zu  $\frac{2}{3}$  der Operation als rother Dampf in geringem Maasse entweichen. Die Erwärmung des Kolbens wird in der Weise geleitet, dass in der Minute etwa 30 Tropfen zurückfliessen. Da in dem Rückflusskühler ein grosser Theil des Stickoxyds durch Luft und Wasserdampf in Stickstoffverbindungen von höherem Sauerstoffgehalt übergeführt werden, so ist das Zurückfliessende nicht blos eine verdünnte Salpetersäure, sondern ein Gemisch von salpetriger Säure mit Salpetersäure (vgl. S. 145). Gleichzeitig verdichten sich auch Phosphordämpfe, die theils als gewöhnlicher, theils als amorpher Phosphor ebenfalls zurückfliessen. Anfangs ist der Kolben mit gelbrothen Dämpfen erfüllt, später verschwinden diese fast ganz.

Bei Anwendung einer 25procentigen Salpetersäure verläuft die Oxydation des Phosphors auch hier in ruhiger und gefahrloser Weise.

Ogleich die Vortheile dieser Methode auf der Hand liegen, so sollen die nachstehenden Beläge dazu dienen, dieselben von der materiellen Seite zu erläutern.

Nach 12stündigem Erhitzen von 100 g Phosphor mit 1460 g 25procentiger Salpetersäure wurden 990 g Lösung erhalten, 1,75 g Phosphor war ungelöst geblieben. 100 g dieser Lösung wurden aus einer Retorte so lange der Destillation unterworfen, bis keine rothen Dämpfe mehr in der Retorte sichtbar waren. Es resultirten dabei 81 g Destillat und 19 g einer sirupdicken Phosphorsäure, die keine phosphorige Säure mehr enthielt.

Durch Titriren wurden in 81 g Destillat 9,46 g  $\text{HNO}_3$  ermittelt (allerdings ist hierbei eine geringe Menge  $\text{HNO}_2$  als  $\text{HNO}_3$  berechnet), mithin waren 374,6 g 25procent. Salpetersäure unzersetzt geblieben. Wenn nun zur Oxydation von 98,25 g Phosphor

365,0 g  $\text{HNO}_3$  (= 1460 g 25proc. Säure) genommen waren, so waren

327,5 g  $\text{HNO}_3$  dazu eigentlich nur erforderlich, mithin mussten

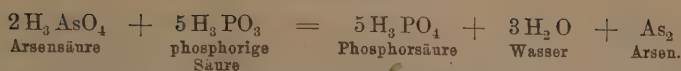
37,5 g  $\text{HNO}_3$  noch unzersetzt geblieben sein. Aber wie die weitere Rechnung

zeigt, sind durch Rückfluss des oxydirten Stickoxyds 93,6 g  $\text{HNO}_3$ , also 66,1 g mehr vorhanden gewesen, wie dies der Fall wäre, wenn das Stickoxydgas ungenutzt entwich. Ausserdem betrug schliesslich die Ausbeute an reiner (arsenfreier) 25procentiger Phosphorsäure in dem vorliegenden Falle 1239 g. Ein solches Resultat wird bei der geschicktesten Destillation (Methode a) nicht erzielt.

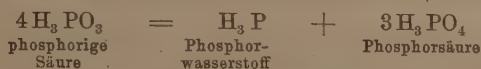
Da die Lösung des Phosphors in verdünnter Salpetersäure stets neben Salpetersäure noch phosphorige Säure enthält, so handelt es sich darum, letztere höher zu oxydiren und überschüssige Salpetersäure durch Verdampfen zu entfernen. Man giesst zu diesem Zweck die Lösung des Phosphors je nachdem aus der Retorte oder dem Kolben von dem ungelöst gebliebenen Phosphorrest ab in eine Porzellanschale mit guter Glasur, setzt diese in ein Wasserbad unter einem Abzuge oder bei geöffnetem Fenster und lässt solange abdunsten, bis die zurückbleibende Phosphorsäure fast sirupartig ist und beim Mischen mit 2 Raumtheilen Schwefelsäure und Ueberschichten mit Ferrosulfatlösung (NB. vor Zutritt der letztern wird das Gemisch abgekühlt) keine braune Zone mehr entsteht. Nur gegen das Ende des Verdampfens, wenn keine rothen Dämpfe mehr auftreten, befördert man die Entfernung der letzten Reste von Salpetersäure durch Rühren mit einem Glasstabe.

Mehrfach ist Abdampfen über freiem Feuer empfohlen. Allein wenn man die Zerbrechlichkeit einer Porzellanschale berücksichtigt, so wählt man lieber den zwar etwas längeren, aber sichereren Weg, um dasselbe Ziel zu erreichen. Je mehr sich nun beim Verdampfen die Säurelösung concentrirt, desto kräftiger ist die Einwirkung der vorhandenen Salpetersäure auf die phosphorige Säure. Bemerkbar wird dies durch Schäumen, Blasenbildung und Entwicklung rother Dämpfe. Bei einem gewissen Konzentrationsgrade färbt sich auch wohl die Flüssigkeit vorübergehend grün durch  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$ , dann aber wird sie farblos und klar. Ist eine zur Oxydation der phosphorigen Säure ungenügende Menge Salpetersäure vorhanden, dann kommt es vor, dass durch die phosphorige Säure aus der vorhandenen Arsensäure Arsen metallisch in braunschwarzen Partikelchen abgeschieden wird:





Auch hierbei findet Aufschäumen statt, namentlich, sobald über freiem Feuer abgedampft wird, weshalb denn auch die Schale grösser sein muss, als beim Eindampfen im Wasserbade. Würde übrigens nach der Reduktion von metallischem Arsen noch eine erhebliche Menge phosphoriger Säure zurückbleiben, so tritt bei stärkerem Erhitzen Bildung von Phosphorwasserstoff ein, der, an die Luft tretend, in Flämmchen ausbricht:



Um zu ermitteln, ob in der Lösung noch phosphorige Säure vorhanden ist, giebt man zu einer kleinen Probe, die mit Wasser verdünnt war, entweder einige Tropfen Silbernitrat- oder Quecksilberchloridlösung und erwärmt. Im ersten Falle erfolgt Braunfärbung und ein Absatz von fein vertheiltem metallischen Silber, in zweiter Abscheidung von weissem Quecksilberchlorür.

Hat man beim vorgeschrittenen Abdampfen der Lösung das Vorhandensein von phosphoriger Säure beobachtet, ohne dass sich weiter dabei rothe Dämpfe zeigen, so ist dies ein Beweis, dass Salpetersäure fehlt, die dann nach und nach in kleinen Mengen so lange zuzusetzen ist, bis alle phosphorige Säure oxydirt ist und die erwähnten Reaktionen nicht mehr eintreten. Dieser Fall kann aber eigentlich nur zutreffen, wenn man den Phosphor in einer Retorte mit Vorlage (Methode a) oxydirte, wobei eine grössere Menge Salpetersäure verloren ging, während, wenn nach Methode b die vorgeschriebene Menge Salpetersäure genommen und für reichliche Kühlung gesorgt war, Salpetersäure mehr als ausreichend in der Lösung vorhanden ist, um alle phosphorige Säure vollständig in Phosphorsäure überzuführen.

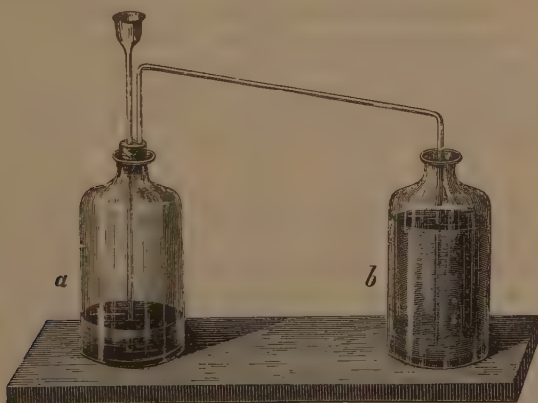
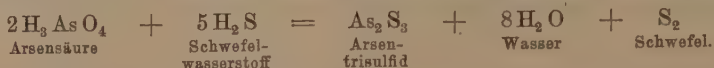


Fig. 34.

Da fast jeder im Handel vorkommende Phosphor arsenhaltig ist, so handelt es sich nunmehr darum, die Phosphorsäure vom Arsen, das als Arsensäure in ihr enthalten ist, zu befreien. Man giebt den sirupartigen Abdampfückstand in eine Flasche, spült die Schale mit warmem Wasser nach und verdünnt die Flüssigkeit bis auf etwa das vierfache Gewicht der ursprünglichen Säure mit warmem destillirtem Wasser.

In die noch warme Säure wird jetzt Schwefelwasserstoff in langsamem Strome bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Man nimmt auf 100 Th. gelösten Phosphor etwa 20–30 Th. Schwefeleisen, schüttet die haselnussgrossen Stücke desselben in die Flasche a, bedeckt sie mit Wasser, lässt 24 Stunden ruhig stehen und setzt dann nach und nach 100–150 Th. verdünnte Schwefelsäure (1:5) zu. Giesst man verdünnte Schwefelsäure sogleich auf Schwefeleisen, so tritt Anfangs die Gasentwicklung sehr langsam ein, dann aber, wenn durch Ungeduld des Arbeiters eine grosse Menge Säure nachgegossen wird, wird sie zu stürmisch. Ferner ist es vorthellhaft, die Vorlage b in warmes Wasser von 70–80° zu stellen, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung des Schwefelarsens eine sehr träge ist. Leitet man nämlich das Gas in die kalte Säure, dann muss die Vorlage mit einem Kork verschlossen 24–28 Stunden beiseite gestellt

werden, ehe man sicher ist, dass alles Arsen als gelbes Schwefelarsen ausgefallen sei; sollte nach dieser Zeit der Geruch nach Schwefelwasserstoff etwa verschwunden sein, so muss nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und mit dem Filtriren wieder zwei Tage gewartet werden. Bei der Zersetzung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff bildet sich unter diesen Umständen nicht Arsenpentasulfid, sondern Arsentrisulfid.



Die filtrirte Flüssigkeit wird entweder in einen Stehkolben gegossen und dieser in ein Sandbad gestellt, oder man bringt sie in eine Porzellanschale und erwärmt im Wasserbade, in beiden Fällen so lange, bis weder durch den Geruch, noch durch feuchtes Bleipapier Schwefelwasserstoff wahrgenommen wird. Nach dem Erkalten wird der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt und die Säure auf das spez. Gewicht von 1,154 gestellt.

Wäre die Behandlung mit Schwefelwasserstoff erfolglos gewesen, so darf sie bei einer neuen Darstellung der Phosphorsäure aus demselben Phosphorvorrathe doch nicht unterbleiben, weil es nicht ungewöhnlich ist, dass die eine Phosphorstange arsenfrei, die andere arsenhaltig ist. Ebenso muss man sich vor dem Einstellen auf das spez. Gewicht durch Zinnchlorürlösung überzeugen, ob alles Arsen entfernt worden ist.

Da bei der Stellung zum spez. Gewicht die Zugabe von Wasser lediglich nach Schätzung eine unsichere ist, so thut man gut, die zuzusetzende Wassermenge vorher zu berechnen. Zu diesem Zweck wird das spezifische und das absolute Gewicht der Säure festgestellt. Gesetzt, es betrüge das erstere 1,182 (= 29 Proc.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und das letztere 950 g, so wäre das Gesamtgewicht auf 1102 g zu bringen ( $25 : 29 = 950 : 1102$ ), also der Säure noch 152 g Wasser zuzusetzen, damit sie 25procentig werde.

### Volumgewicht der Phosphorsäure.

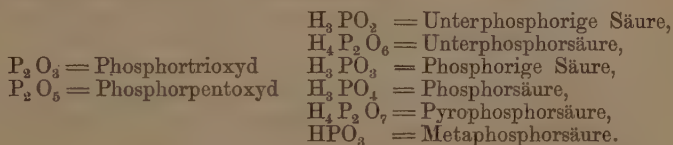
bei 15° und Gehalt derselben an  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sowie an  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (Schiff.)

Vol.- Gewicht	Proc. $\text{H}_3\text{PO}_4$	Proc. $\text{P}_2\text{O}_5$	Vol.- Gewicht	Proc. $\text{H}_3\text{PO}_4$	Proc. $\text{P}_2\text{O}_5$	Vol.- Gewicht	Proc. $\text{H}_3\text{PO}_4$	Proc. $\text{P}_2\text{O}_5$
1,0054	1	0,726	1,1262	21	15,246	1,2731	41	29,766
1,0109	2	1,452	1,1329	22	15,972	1,2812	42	30,492
1,0164	3	2,178	1,1397	23	16,698	1,2894	43	31,218
1,0220	4	2,904	1,1465	24	17,424	1,2976	44	31,944
1,0276	5	3,630	1,1534	25	18,150	1,3059	45	32,670
1,0333	6	4,356	1,1604	26	18,876	1,3143	46	33,496
1,0390	7	5,082	1,1674	27	19,602	1,3227	47	34,222
1,0449	8	5,808	1,1745	28	20,328	1,3313	48	34,948
1,0508	9	6,534	1,1817	29	21,054	1,3399	49	35,674
1,0567	10	7,260	1,1889	30	21,780	1,3486	50	36,400
1,0627	11	7,986	1,1962	31	22,506	1,3573	51	37,126
1,0688	12	8,712	1,2036	32	23,232	1,3661	52	37,852
1,0749	13	9,438	1,2111	33	23,958	1,3750	53	38,578
1,0811	14	10,164	1,2186	34	24,684	1,3840	54	39,304
1,0874	15	10,890	1,2262	35	25,410	1,3931	55	40,030
1,0937	16	11,616	1,2338	36	26,136	1,4022	56	40,756
1,1001	17	12,342	1,2415	37	26,862	1,4114	57	41,482
1,1065	18	13,068	1,2493	38	27,588	1,4207	58	42,208
1,1130	19	13,794	1,2572	39	28,314	1,4301	59	42,934
1,1196	20	14,520	1,2651	40	29,040	1,4395	60	43,660

**Reinigung gefärbter Phosphorsäure.** Bei sorgloser Darstellung der Säure oder in Folge eines Zufalls kann es vorkommen, dass Phosphorsäure gefärbt erscheint. Ist das Färbende organischer Natur, so dampft man die Säure über freiem Feuer zur Sirupsdicke ein, setzt etwas Salpetersäure zu und verjagt diese durch weiteres Erhitzen. Rührt die Färbung von Eisen her, dann ist die Fortschaffung schwierig. Bis auf kleine Mengen befreit man nach Hager die Säure von Eisen nach Verdünnen mit Wasser durch Digestion mit Thierkohle, die mit Salzsäure behandelt worden war. Die Thierkohle muss unmittelbar vor der Verwendung ausgeglüht werden.

**Eigenschaften und Erkennung.** Die officinelle Phosphorsäure stellt eine farb- und geruchlose, klare Flüssigkeit dar von rein saurem Geschmack, wirkt auf die Haut gebracht nicht ätzend, besteht aus 25 Proc. Orthophosphorsäure und 75 Proc. Wasser und verflüchtigt sich erst vollständig bei starker Rothglut. Spez. Gewicht 1,154.<sup>1)</sup> Dampft man Phosphorsäure bis zum spez. Gewicht von 1,75 ein und stellt sie vor Feuchtigkeit geschützt an einen kühlen Ort, so krystallisiert die Säure in farblosen Prismen des rhombischen Systems. Die Krystalle schmelzen bei 38,6°, lösen sich leicht in Alkohol und zerfliessen rasch an feuchter Luft. Neutralisirt man die Säure mit Natriumkarbonat oder einem anderen Alkali, auch mit Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von Silbernitratlösung ein gelber, in Ammoniak und in Salpetersäure löslicher Niederschlag (Unterschied von Jodiden) von Silberphosphat =  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Aus ammoniakalischen Lösungen der Phosphate oder mit Ammoniak übersättigter Phosphorsäure fällt Magnesiamixtur<sup>1)</sup> einen weissen, krystall. Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat =  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , der beim Glühen Wasser und Ammoniak abgibt und nichtflüchtiges Magnesiumpyrophosphat =  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  hinterlässt (quantitative Bestimmungsmethode). Uranylacetat erzeugt in neutralen oder essigsauren Lösungen der Phosphate einen grünlichen Niederschlag von Uranylphosphat =  $(\text{UO}_2)\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Spuren von Phosphorsäure oder von Phosphaten geben in stark salpetersauren Lösungen mit überschüssiger Ammoniummolybdatlösung erwärmt einen eigelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat =  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 22\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , welches unlöslich ist in verdünnten Säuren, leicht löslich in Ammoniak.

**Chemie.** Von Oxyden des Phosphors sind zwei, von Säuren sechs bekannt. Die beiden Oxyde entsprechen der phosphorigen und der Phosphorsäure.



Unterphosphorige Säure,  $\text{O}=\text{P}\begin{matrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , ist einbasisch. Man erhält sie

durch Lösen von Phosphor in kochendem Barytwasser und Zersetzen des Baryumsalzes mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure. Das Filtrat enthält unterphosphorige Säure, die man beim Abdampfen in einer Platinschale, Anfangs bei 105°, dann bei 135–138°, als sirupartigen Rückstand erhält, der in geschlossenem Gefäss zu grossen, weissen Krystallen erstarrt. Unterphosphorige Säure schmilzt bei 17,5°, zerfällt beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, oxydirt sich an der Luft zu phosphoriger Säure und scheidet aus Metallsalzlösungen (Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen) die betreffenden Metalle ab; ihre Salze, Hypophosphite genannt, sind sämmtlich in Wasser löslich, nehmen leicht Sauerstoff auf und zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Unterphosphorsäure,  $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2$ , ist vierbasisch, entsteht bei der lang<sup>2)</sup>

samen Oxydation des Phosphors an der Luft (vgl. Darstellung der Phosphorsäure ad 2), beim Kochen von Phosphor mit Kupfernitratlösung, bei der Oxydation von Phosphor mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure u. s. w. Sie stellt eine sirupartige, stark saure, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, die sich mit 1 Mol. Wasser zu einem krystallisirbaren Hydrate vereinigt. Beim Erhitzen zerfällt die Säure ebenfalls und zwar in phosphorige Säure und Phosphorsäure. Silbernitrat erzeugt in den Salzlösungen der Unterphosphorsäure einen weissen, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen Nieder-

<sup>1)</sup> Nach Watts (Ph. austr. VII S. 329) enthält eine solche Säure 25,7%  $\text{H}_3\text{P}_4$ .

<sup>2)</sup> Magnesiamixtur ist eine Auflösung von 11 Th. kryst. Magnesiumchlorid und 14 Th. Ammoniumchlorid in 130 Th. Wasser und 70 Th. Ammoniakflüssigkeit.





entstehender Niederschlag rührt von der Bildung kleiner Mengen Orthophosphorsäure her. *Acidum phosphoricum glaciale* s. *siccum* des Handels ist meist durch Calcium und Magnesium, auch durch Natrium verunreinigt, weil das Präparat vielfach aus Knochenphosphorsäure dargestellt wird. Metaphosphorsäure muss, da sie sehr hygroskopisch ist, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Vgl. Fresenius, Zeitschr. anal. Chemie 1888, S. 24.

Ein pulverförmiges Gemisch aus 6 Th. glasiger Phosphorsäure und 6,5 Th. Aetzkalk wird als Zahnkitt gebraucht und ist unter dem Namen *Dental Succedaneum* bekannt. Die Mischung wird in Mengen von 3–4 g in kleine, gut verschlossene Gläser abgefüllt. Man bringt das Pulver in den hohlen Zahn, drückt es bis zum Rande der Höhlung fest ein und glättet die Oberfläche unter Befeuchten. Nach kurzer Zeit erfolgt Erhärten der Masse, die dabei eine dem gesunden Zahn ähnliche Färbung annimmt.

**Prüfung.** Diese erstreckt sich nach Vorschrift des Arzneibuches theils auf die Identität der Phosphorsäure, theils auf den Nachweis von Verunreinigungen. Letztere können nach den Forderungen des Arzneibuches sein: Alkali-, Ammon- und Erdsalze, Metalle, namentlich Blei, Aluminium, Kupfer, Eisen, Arsen, Halogensäuren, Salpetersäure, Kieselsäure. Die Verunreinigungen rühren theils von der Beschaffenheit der zur Darstellung der Säure verwendeten Materialien und Gefässe her, theils können sie zufällig oder durch Unachtsamkeit hineingelangen, viele derselben allerdings nur durch Sorglosigkeit bei der Bereitung.

1) Die angegebenen Identitätsreaktionen sind in gewisser Art auch Prüfungen auf die Reinheit des Präparats. Wird nämlich die Säure mit Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion gesättigt, so tritt, falls Calcium in grösserer Menge vorhanden ist, wie z. B. in der Knochenphosphorsäure, ein weisser Niederschlag von Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ein. Der in der durch Natriumkarbonat neutralisirten Lösung (die jedoch Natriumkarbonat im Ueberschuss nicht enthalten darf) durch Silbernitrat erzeugte hellgelbe Niederschlag,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , ist sowohl in Ammoniak als auch in überschüssig zugesetzter Salpetersäure löslich. Nicht völlige Löslichkeit des Niederschlags in Ammoniak wäre ein Zeichen, das Jodide (Jodwasserstoffsäure) vorhanden sind, während die Unlöslichkeit des Niederschlags in Salpetersäure Chlor- oder Brom- oder Jodwasserstoff anzeigt.

2) Haloidsäuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff) und phosphorige Säure. Zur Prüfung dient Silbernitrat. Etwa 3 bis 4 ccm der zu untersuchenden Säure werden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit 4 bis 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Entsteht hierdurch sofort eine weisse Trübung oder Fällung, so rührt diese meistens von einem Gehalt an Chlorwasserstoffsäure her, namentlich dann, sobald Trübung oder Niederschlag durch überschüssig zugesetztes Ammoniak sofort verschwinden, wenn man umschüttelt. Sollte dies nicht der Fall sein, und die Flüssigkeit nach den ersten Schlägen des Schüttelns noch trübe erscheinen, so lasse dies auf Gegenwart von Bromwasserstoff schliessen. Im letzteren Falle würde dann aber die Trübung beim Erwärmen der Flüssigkeit verschwinden. Wird dagegen auch hierdurch eine klare Lösung nicht erzielt, bleibt vielmehr ein gelblich gefärbter Rückstand, so könnte dieser nur einer durch Jodwasserstoffsäure verunreinigten Phosphorsäure entstammen. Brom- und Jodwasserstoffgehalt gelangen in die Phosphorsäure bei deren Darstellung aus Brom- bzw. Jodphosphor, während Chlorwasserstoffsäure mit der Salpetersäure oder auch auf andere Weise in das Präparat gekommen sein kann. Blieb anderseits die zu untersuchende Säure unmittelbar nach dem Zusatz von Silbernitrat klar, bräunt sie sich aber beim Stehen, so wird das Gemisch bis zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von phosphoriger Säure tritt zunächst eine tiefere Bräunung der Flüssigkeit ein, später erscheint ein braunschwarzer Niederschlag von fein vertheiltem metallischem Silber. Um sicher zu sein, dass die Reduktion des Silbersalzes lediglich durch Gegenwart von phosphoriger Säure, nicht etwa durch andere, namentlich organische Substanzen herbeigeführt sei, versetzt man die vorher

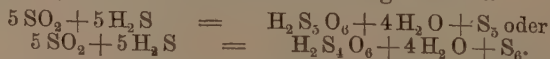
angegebene Menge Phosphorsäure nach deren Verdünnung mit 4 bis 5 Tropfen Quecksilberchloridlösung und erwärmt ebenfalls. Erscheint hierbei ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür, so ist dies eine Bestätigung dafür, dass die Säure phosphorige Säure enthält.



Bei grösseren Mengen phosphoriger Säure treten die beschriebenen Erscheinungen bereits mehr oder minder rasch schon in der Kälte ein. Da aber eine Phosphorsäure, welche phosphorige Säure überhaupt enthält, zu verwerfen ist, so darf das Erwärmen bei dieser Prüfung nicht unterbleiben.

3) Kupfer, Blei (überhaupt Metalle, welche aus saurer Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt werden), Jodsäure, schweflige Säure sollen oder können durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck giebt man zu 3 bis 4 ccm der zu untersuchenden Säure das drei- bis vierfache Volumen Schwefelwasserstoffwasser. Entsteht dadurch alsbald eine Braunfärbung oder ein dunkel gefärbter Niederschlag, so kann derselbe von Blei, Kupfer herühren. Sollte diese Erscheinung eintreten, dann übersättigt man eine neue Menge Phosphorsäure mit Ammoniak, wodurch Blaufärbung eintritt, sobald Kupfer vorhanden ist. Empfindlicher noch ist Kaliumferrocyanid, von dem einige Tropfen in der mit etwa 3 Th. Wasser verdünnten Säure eine mehr oder weniger intensive braunrothe Färbung bei Gegenwart von Kupfer hervorrufen. Im Falle aber die Kupferreaktionen negativ ausgefallen sein sollten, wird die mit der dreifachen Menge Weingeist verdünnte Phosphorsäure mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Eine weisse Trübung oder ein ebensolcher Niederschlag (Bleisulfat) beweist die Anwesenheit von Blei. Uebrigens tritt beim Mischen der Säure, wie jeder wässrigen Flüssigkeit, mit Weingeist eine vorübergehende Trübung durch die aus dem Alkohol entweichenden Luftbläschen ein, eine Erscheinung, die rasch ihr Ende erreicht und daher nicht als Reaktion in dem angegebenen Sinne gedeutet werden darf. Da fast jede Phosphorsäure kleine Mengen Eisen, aus dem Phosphor stammend, enthält, so wird Kaliumferrocyanid auch in den meisten Fällen eine schwache Blaufärbung erzeugen. Tritt diese Erscheinung nicht sofort ein, sondern erst nach einiger Zeit (etwa nach 2 bis 5 Minuten), so kann die Säure unbedenklich zum pharmaceutischen Gebrauch passiren. Andernfalls wäre sie wohl zu beanstanden. — Sollte durch Kaliumferrocyanid neben der Blaufärbung oder gar ohne diese ein weisser Niederschlag erzeugt werden, dann würde dies auf Zinkgehalt hindeuten, der die Säure unbedingt unbrauchbar macht. Um Zink noch näher zu kennzeichnen, übersättigt man die Säure mit Kalilauge, erwärmt etwas und filtrirt von einem etwa entstandenen Niederschlage ab. Ist Zink zugegen, dann wird aus dem Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser weisses Schwefelzink ausfallen.

War bei der Prüfung durch Schwefelwasserstoffwasser keine Braunfärbung oder ein dunkel gefärbter Niederschlag, sondern eine milchig weisse Trübung sofort entstanden, so kann dies auf zweierlei Ursachen beruhen. Es ist entweder schweflige Säure (Schwefeldioxyd) oder Jodsäure vorhanden; beide allerdings fehlen, sobald die Phosphorsäure phosphorige Säure enthält, können aber, trotzdem die letztere entfernt wurde, in der Phosphorsäure, wie die Erfahrung lehrt, enthalten sein. Bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Schwefelwasserstoff wird unter Bildung von Pentathionsäure ( $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ ) oder (nach Spring) von Tetrathionsäure ( $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ) Schwefel in fein vertheiltem Zustande abgeschieden, welcher die weisse Trübung bewirkt.



Jodsäure wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Jod zersetzt. Dadurch wird die Flüssigkeit gelblich, bei



grössern Mengen durch Jod braun gefärbt, auf Zusatz von Baryumnitrat entsteht dann Trübung oder ein weisser Niederschlag von Baryumsulfat. Giebt man zu der gelblich bis braun gefärbten Flüssigkeit eine grössere Menge Schwefelwasserstoffwasser, so tritt unter Abscheidung von Schwefel und gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsäure Entfärbung ein.

Die ad 3 angeführten Erscheinungen, welche durch Schwefelwasserstoffwasser hervorgebracht werden, treten unmittelbar auf Zusatz des Reagens ein.

Wird durch Schwefelwasserstoffwasser sofort ein gelber Niederschlag erzeugt, so kann derselbe von Cadmium herrühren, nicht aber von Arsen.

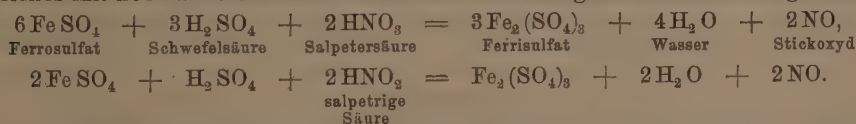
4) Schwefelsäure darf selbst in geringer Menge nicht zugegen sein. Zur Prüfung auf Schwefelsäure werden zu 10 ccm der mit drei Theilen Wasser verdünnten Phosphorsäure etwa 3—4 Tropfen Baryumnitrat gegeben. Bleibt die Säure 5—10 Minuten nach dem Umschütteln klar, so ist sie brauchbar, nicht brauchbar, wenn Trübung oder gar ein weisser Niederschlag sofort nach Zugabe des Reagens erschiene. Die Schwefelsäure kann im Phosphor als Schwefel enthalten gewesen sein, sich aber auch aus dem angewendeten Schwefelwasserstoff gebildet haben.

5) Calcium. Der wie vorher verdünnten, dann aber mit Ammoniak übersättigten Säure werden auf etwa 10 ccm einige Tropfen Ammoniumoxalat zugesetzt, einmal umgeschüttelt und beobachtet, ob eine Trübung durch Calciumoxalat erscheint. Wäre dies der Fall, dann ist das Präparat zu beanstanden, indem dasselbe wahrscheinlich Knochenphosphorsäure enthält. Eine nach dem Erhitzen des Gemisches entstehende Trübung deutet auf Magnesiumgehalt.

Trat bereits nach Uebersättigen mit Ammoniak ein flockiger Niederschlag oder eine weissliche Trübung ein, so rührt diese von Thonerde her.

6) Kieselsäure und Alkalien, ebenso Aluminiumsalz in grösseren Mengen, enthält die Säure, sobald sie nicht die Weingeistprobe aushalten sollte. Diese Probe besteht in der Mischung von 1 Raumth. Phosphorsäure mit 4 Raumth. Weingeist. Wie bei Prüf. 3 angegeben, entweicht hierbei zuerst Luft in kleinen Bläschen, welche die Flüssigkeit vorübergehend trüben. Ist die Trübung bleibend, so sind die vorher angegebenen Verunreinigungen vorhanden und zwar in mehr als Spuren. Diese Probe lässt sich verschärfen, wenn dem Gemisch 2 Raumth. Aether zugemischt werden. Reine Phosphorsäure bleibt auch dann klar, während geringe Mengen Kieselsäure, Alkali- und Aluminiumphosphat sich abscheiden, die Mischung dabei trüben und dann einen Bodensatz bilden. Bis 5% Aluminiumphosphat sind auf diese Weise nachweisbar.

7) Salpetersäure und salpetrige Säure. Die vom Arzneibuche vorgeschriebene Prüfung beruht darauf, dass beide Säuren in freiem Zustande einen Theil des Ferrosulfats oxydiren und zwar bei Gegenwart von Schwefelsäure in Ferrisulfat überführen und hierbei zu Stickoxyd reducirt werden, welches mit noch unzersetzt Ferrosulfat eine braungefärbte Verbindung bildet:

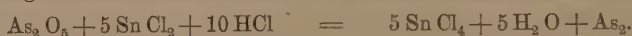


Ausgeführt wird die Prüfung in folgender Weise. Man bringt in einen Reagircylinder etwa 2 ccm der zu untersuchenden Phosphorsäure, lässt dazu langsam etwa das doppelte Volumen conc. Schwefelsäure fliessen, schüttelt vorsichtig bis zur vollkommenen Mischung und kühlt die warme Flüssigkeit bis auf Handwärme ab. Darauf giebt man aus einem Tropfgläse unter Neigen des Reagircylinders etwa 1 ccm Ferrosulfatlösung mit der Vorsicht zu, dass die letztere Lösung auf dem Säuregemisch schwimmend bleibt. Es wird dies leicht auf die Weise erreicht, dass man die Spitze des Tropfgläschens an die Wandung des Cylinders legt, so dass die Ferrosulfatlösung an derselben hinabfliessen muss. Nach dem Ueberschichten beobachtet man während der nächsten Stunde,

ob an der Berührungsstelle zwischen Säuregemisch und Ferrosulfatlösung eine braun gefärbte Schicht, sog. Zone, sich gebildet hat, welche die Anwesenheit der beiden Säuren darthun würde.

Salpetrige Säure würde mit Jodzinkstärkelösung Blaufärbung geben, sobald etwa 10 Tropfen der letzteren Lösung auf Phosphorsäure geschichtet oder damit gemischt würden.

8) Arsen muss sich zwar bei der Prüfung 3 durch Schwefelwasserstoffwasser erkennenbar machen, allein da die Bildung des Schwefelarsens aus Arsensäure längere Zeit erfordert, anderseits die Reaktion durch gleichzeitig abgeschiedenen Schwefel verdeckt wird, so lässt das Arzneibuch auf Arsen in einer besonderen Operation durch Zinnchlorür prüfen. Man mischt im Reagensglase 1 ccm der zu untersuchenden Säure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung und beobachtet, ob sich im Laufe der nächsten Stunde eine Braunfärbung durch kleine Mengen fein vertheilten metallischen Arsens oder eine Trübung, die bei Gegenwart grösserer Mengen Arsen eintritt, zeigt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Bleibt das Gemisch auch nach Verlauf von einer Stunde farblos, so enthält die Phosphorsäure, wenn überhaupt Arsen, so doch weniger als  $\frac{1}{100}$  mg in 1 ccm. (Flückiger, Apotheker-Zeitung 1889 S. 726.)

9) Ammoniumphosphat ist mehrfach in käuflicher Phosphorsäure beobachtet worden. Es empfiehlt sich, hierauf zu prüfen, weil eine derartige Verunreinigung das spez. Gewicht wesentlich beeinflusst. 5 ccm Kalilauge werden zu 2 ccm Phosphorsäure gemischt, das Gemisch wird erwärmt und demselben ein mit verdünnter Salzsäure befeuchteter Glasstab genähert. Es dürfen dabei nur ganz geringe Nebel von Salmiak bemerkbar werden (Spuren sind zuzulassen).

10) Organische Stoffe sind in der Säure vorhanden, sobald etwa 2 ccm der Säure, mit drei Tropfen Kaliumpermanganatlösung roth gefärbt, nach dem Kochen die rothe Farbe verlieren. Trat Entfärbung bereits vor dem Kochen ein, so rührt dies von Verunreinigung durch Schwefeldioxyd oder phosphorige oder salpetrige Säure her.

11) Prüfung auf Säuregehalt geschieht nach der Ph. nur durch die Ermittlung des spez. Gewichts. Maassanalytisch alkalimetrische Bestimmungsmethoden sind zahlreich vorgeschlagen, aber bei der Schwierigkeit, einen geeigneten Indikator zu finden, verlassen worden. Brauchbar ist bis dahin zum Titiren der Phosphorsäure nur Uranacetat, mit dessen Hülfe es bei einiger Uebung gelingt, den Säuregehalt bis auf 0,1–0,2% sicher zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wägt man genau 0,5–0,8 der zu untersuchenden Säure in ein Becherglas, setzt 10–12 ccm Ammoniakflüssigkeit und darauf verdünnte Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion zu. Zu dem erwärmten Gemisch lässt man aus einer Ausgussbürette solange unter Umrühren mit einem Glasstabe Uranacetatlösung von einem bestimmten Gehalt zufließen, bis ein mit Hülfe des Glasstabes herausgenommener Tropfen in einer frischbereiteten Ferrocyankaliumlösung (1:50) eine deutliche rothbraune Färbung hervorruft. Die Ferrocyankaliumlösung wird mittels eines Glasstabes auf einen flachen Porzellanteller getupft, daneben dann die herausgenommene Probe. Beide Tropfen lässt man durch Neigen des Tellers zusammenfliessen und beobachtet die Färbung an der Grenze der beiden Flüssigkeiten.

Die nacheinander verlaufenden Erscheinungen beruhen darauf, dass zunächst gelbes, in Essigsäure unlösliches, aber in Mineralsäuren lösliches Uranyl-ammoniumphosphat =  $\text{UO}_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{PO}_4$  entsteht und dann erst, nachdem sämtliche Phosphorsäure gebunden ist, sich Ferrocyuran =  $\text{UrFeCy}_3 + \text{aq.}$  bildet, welches durch die angegebene Färbung erkennbar wird. Die Uranacetatlösung (etwa 35 g zum Liter) muss vorher gegen Natriumammoniumphosphat =  $\text{NaH} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (14,72 g des Salzes zum Liter) entweder frisch eingestellt oder kontrollirt werden. Man stellt die Uranklösung so, dass 1 ccm derselben  $0,005\text{P}_2\text{O}_5 = 0,0069\text{H}_3\text{PO}$

entspricht. Ist die Phosphorsäure 25procentig, so werden zu 0,8 etwa 29 cem Uranlösung gebraucht. Die Bestimmungen müssen durch mehrere gleichlautende Resultate bestätigt werden.

**Aufbewahrung.** Phosphorsäure wird weder durch Licht noch Luft verändert, gehört zu den milde wirkenden Arzneistoffen, bedarf daher keiner besonderen Regeln bei ihrer Aufstellung und Aufbewahrung, ausser dass die Gläser mit gut schliessenden Glasstöpseln versehen sein müssen.

**Anwendung.** Phosphorsäure hat den übrigen Mineralsäuren gegenüber die mildeste Wirkung auf den Organismus, belästigt die Verdauung am wenigsten. Man bedient sich ihrer in fieberhaften Zuständen, bei Typhus u. s. w. Nach Einigen soll sie das Blut verflüssigen, Andere geben sie bei skorbutischen und passiven Blutungen, auch wird behauptet, dass sie bei krankhafter Knochenbildung die Lösung der Ablagerungen bewirkt, anderseits dass sie umgekehrt die Knochenbildung fördere. Daher findet sie auch wohl Verwendung bei Verkalkung der Arterien und Exostosen, bei mangelhafter Callusbildung, Caries, Rhachitis u. dgl. Nach Sundelin wirkt sie specifisch auf die Geschlechtssphäre, daher ihre Anwendung bei habitueller Spermatorrhöe, Hysterie junger Damen, Menstrualkolik. Tagesgabe 5—15 g in Zuckerwasser oder in Mixturen. Auch zu Zahnpulvern lässt man sie mischen. Zu Pillenmassen wird meistens Acidum phosphoricum glaciale verordnet; wird hierzu gewöhnliche offiz. Phosphorsäure verlangt, so muss bei grösseren Mengen die vorgeschriebene Menge Säure in einer Porzellanschale bis auf etwa  $\frac{1}{4}$  Rmth. eingedampft werden.

## Acidum salicylicum.

Salicylsäure. Orthoxybenzoësäure. Spirsäure. Spiroylsäure. Salicoylsäure.  
Acidum spiricum. Acide salicylique. Salicylic acid.

Leichte, weisse, nadelförmige Krystalle oder ein lockeres, weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver von süsslich-saurem, kratzendem Geschmacke, in etwa 500 Theilen kaltem und in 15 Theilen siedendem Wasser, leicht in heissem Chloroform, sehr leicht in Weingeist und in Aether löslich, bei etwa 157° schmelzend, sodann aber bei weiterem vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, bei schnellem Erhitzen unter Entwicklung von Karbolsäuregeruch ohne Hinterlassung eines wägbaren Rückstandes sich verflüchtigend. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchloridlösung dauernd blaviolett, in starker Verdünnung violettroth gefärbt.

Von 6 Theilen kalter Schwefelsäure werde 1 Theil Salicylsäure fast ohne Färbung aufgenommen. — Schüttelt man eine kalt bereitete Lösung der Säure in überschüssiger Natriumkarbonatlösung mit Aether, so darf der letztere beim Verdunsten nur einen unbedeutenden, nicht nach Karbolsäure riechenden Rückstand hinterlassen. — Der beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand sei vollkommen weiss. — Die Lösung im Weingeist (1 = 10) werde nach dem Zusatze von wenig Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht verändert.



**Geschichtliches.** Die Salicylsäure wurde 1839 von Piria und Ettling durch Oxydation der salicyligen Säure (des Salicylaldehydes) erhalten; 1840 wiesen sie Löwig und Weidmann in den Blüten von *Spiraea Ulmaria* nach; 1843 zeigte Cahours, dass das Wintergreenöl zum grössten Theile aus Salicylsäuremethyläther bestehe. Von diesem natürlichen Vorkommen abgesehen erhält man die Salicylsäure bei manchen Processen, bei denen „Ortho-Derivate des Benzols“ einschneidenden Operationen unterworfen werden, z. B. durch Schmelzen von Indigoblau, Cumarinsäure, Melilotsäure u. a. mit ätzenden Alkalien (NaOH), durch Behandeln von Anthranilsäure  $C_6H_4NH_2COOH$  (1). (2) mit salpetriger Säure u. s. w.

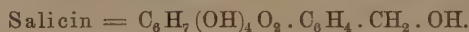
Bis in die 60er Jahre war man indessen für die Gewinnung der Salicylsäure auf deren Darstellung aus Salicin oder aus dem Wintergreenöl beschränkt.

Erst durch das von Kolbe und Lautemann (1873) angegebene synthetische Darstellungsverfahren war es möglich geworden, Salicylsäure in beliebigen Mengen darzustellen und dadurch dieser Verbindung die Wege zu ebnen. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass nach der Einführung des Chloroforms in den Arzneischatz durch das Chloralhydrat und die Salicylsäure „die Aera der modernen Therapie“ sozusagen inaugurirt wurde. Dem ursprünglichen Patent, welches im Jahre 1888 erloschen ist, reihten sich eine Anzahl anderer an, welche hier wenigstens in ihren Grundgedanken Erwähnung finden sollen.

**Vorkommen in der Natur.** Die Salicylsäure kommt in freiem Zustande vor in der Gattung *Viola*, als Salicylsäure-Methyläther in den Blüten von *Spiraea Ulmaria* L., im ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, *G. punctata*, *G. leucocarpa*, *Monotropa hypopitys*, *Andromeda Leschenaulti* (*Monotropa hypopitys* ist eine auf den Wurzeln von Fichten schmarotzende Ericacee des nördlichen Europas; *Andromeda Leschenaulti* eine in Indien heimische Ericacee) und der in Nordamerika einheimischen *Betula lenta*.

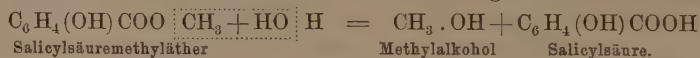
**Darstellung.** Die Darstellung der Salicylsäure erfolgte bis in die 70er Jahre hinein ausschliesslich durch Abscheidung aus den natürlich vorkommenden Salicylsäure-Derivaten.

So ist das in den Weidenrinden vorkommende Glykosid Salicin ein ziemlich naher Verwandter der Salicylsäure.

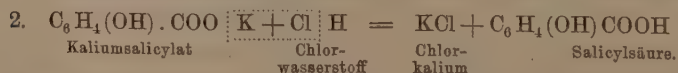


Schmilzt man das Salicin mit Kalihydrat, so enthält die Schmelze salicylsaures Kalium, aus welchem man durch einfaches Ansäuern mit Salzsäure die Salicylsäure abscheidet.

Ein anderes Ausgangsmaterial war das Wintergreenöl (sprich Wintergrünöl), das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens*, seiner chemischen Zusammensetzung nach Salicylsäuremethyläther. Man gewann aus diesem Salicylsäure, indem man das Oel mit Jodwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure erhitzte, wobei die Elemente des Wassers aufgenommen werden.



Oder man erhitzte das Wintergreenöl mit Kali- oder Natronlauge und schied aus dem entstehenden Kalium- oder Natriumsalicylat die Salicylsäure durch Salzsäure ab.



Indessen war an eine praktische Verwendung doch erst zu denken, als durch Kolbe die synthetische Darstellung dieser Säure aufgefunden worden war.

Verschiedene synthetische Darstellungsmethoden der Salicylsäure.

1. Nach Kolbe (D. R.-P. 426.) Erloschen.

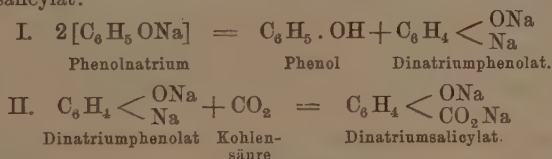
Man sättigt Phenol mit Natronlauge, so dass Phenolnatrium  $C_6H_5ONa$  entsteht, dampft die Lösung in flachen eisernen Schalen ein und trocknet sie, bis sie eine

pulverige, staubige Masse darstellt. Dieses röthlich gelbe Phenolnatrium, welches sehr hygroskopisch ist, wird in eine metallene Retorte eingeführt und im Oelbade zunächst bis auf circa 100° C. erhitzt, worauf man unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur trockene Kohlensäure über das Gemisch leitet. Wenn der Retorteninhalt auf 170–180° C. erwärmt ist, so beginnt Phenol überzudestilliren, und zwar geht allmählich etwa die Hälfte des angewendeten Phenols über. Man steigert unter fortgesetztem Ueberleiten von Kohlensäure die Temperatur bis auf etwa 220° und unterbricht die Operation, wenn alsdann Phenol nicht mehr überdestillirt.

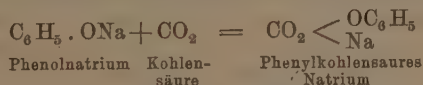
Der aus salicylsaurem Natrium (s. u.) bestehende Retorteninhalt wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, wodurch die Salicylsäure abgeschieden wird. Das einen dicken Brei bildende Gemisch aus Salicylsäure und Natriumchlorid mit geringen Spuren Phenol wird in Spitzbeutel eingetragen, mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt und dann in kochendem Wasser gelöst und durch Erkalten zur Krystallisation gebracht. Da die so gewonnene Salicylsäure gewöhnlich einen Stich in's Gelbliche zeigt, so sättigt man sie mit reinem Calciumcarbonat, worauf das entstandene Calciumsalicylat mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Salicylsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Wesentlich ist bei dieser Fabrikation, das richtige Verhältniss des Natriumhydroxyds zum Phenol zu wählen, so dass auf 1 Mol. Phenol nur 1 Mol. des Natriumhydroxyds in Anwendung kommt. Bei Phenolüberschuss wird das Phenolnatrium dunkelbraun. Bei einem unrichtigen Verhältniss beider Substanzen ist die Ausbeute an Salicylsäure auch meist eine geringere.

Das Natronhydrat lässt sich bei diesem Darstellungsverfahren durch Kalihydrat nicht ersetzen, da Phenolkalium  $C_6H_5OK$  bei der nämlichen Behandlung nicht Salicylsäure, d. i. Orthoxybenzoësäure, sondern die dieser isomere Paroxybenzoësäure liefert. Da nach dem nämlichen Verfahren aus den Homologen des Phenols auch Homologe der Salicylsäure entstehen, so ist es für die Erzielung einer reinen Salicylsäure auch wichtig, verhältnissmässig reines — von Kresolen freies — Phenol zu verwenden. — Bei zu hoch gehaltener Temperatur entsteht durch Umlagerung Paroxybenzoësäure, bei zu langer Dauer des Processes aber durch weitere Einwirkung von Kohlensäure auf das schon fertig vorhandene Natriumsalicylat Oxy-isophthalsäure.

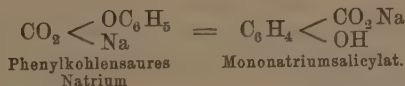
Den Vorgang bei diesem Darstellungsverfahren interpretirte Kolbe in der Weise, dass er angab, es bilde sich beim Erhitzen des Natriumphenolates zunächst Dinatriumphenolat und freies Phenol und aus dem ersteren durch Einwirkung von Kohlensäure alsdann Dinatriumsalicylat:



Indessen haben R. Schmitt und seine Schüler nachgewiesen, dass diese Interpretation nicht richtig ist, dass sich vielmehr aus trockenem Phenolnatrium und trockener Kohlensäure in der Kälte zunächst „Phenylkohlensaures Natrium“ bildet, welches

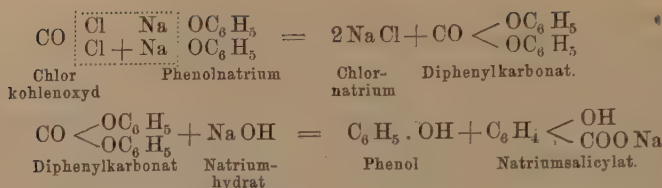


beim raschen Erhitzen unter Druck auf 120–140° quantitativ in Mononatriumsalicylat übergeht:

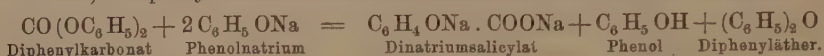


Beim langsamen Erhitzen an der Luft dagegen spaltet sich das Phenylkohlensäure-Natrium wieder in Phenolnatrium und Kohlensäure unter Bildung kleiner Mengen von Salicylsäure, bei Einwirkung von Wasser zerfällt es sofort in Phenol und Natriumcarbonat. Diesen Verhältnissen trägt Darstellungsweise No. 4 Rechnung.

2. Nach W. Hentschel (D. R.-P. 24151. 27609. 30172, an Hofmann & Schoeten-sack übertragen). Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd ( $COCl_2$ ) auf Phenol wird Diphenylcarbonat erzeugt und dieses mit Alkali unter verschiedenen Bedingungen behandelt.



3. Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering (D. R.-P. 28985, erloschen 1885). Diphenylkarbonat wird mit Phenolnatrium auf 160–170° erhitzt.



Es bilden sich hierbei Dinatriumsalicylat, Phenol und Diphenyläther.

4. R. Schmitt (D. R.-P. 29939, 38742, übertragen an Dr. v. Heyden Nachf.). Trockne Alkaliphenolate werden mit trockner Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt und das entstandene Phenylkohlen säure-Natrium im luftdichten Digestor bei 120–140° erhitzt, wodurch Umwandlung in Salicylsäure erfolgt. — Die Kohlensäure kann auch sofort unter Druck eingepumpt werden. Ferner kann feste Kohlensäure angewendet werden.

Wie leicht ersichtlich, basiren sämmtliche Verfahren, welche übrigens durchweg auch zur Gewinnung der Homologen der Salicylsäure anwendbar sind, darauf, dass Phenol bei Gegenwart von Alkali mit Kohlensäure oder Kohlen säurederivaten unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht wird. Das Ergebniss der Reaktion ist in allen Fällen Natriumsalicylat (entweder Mono- oder Dinatriumsalicylat). Dieses leicht lösliche Salz wird durch Wasser in Lösung gebracht und aus der Lösung die schwerlösliche Salicylsäure durch Salzsäure abgeschieden und weiteren Reinigungsprocessen unterworfen, z. B. durch Umkrystallisiren aus Wasser, durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, Ueberführung in das Kalksalz durch Erwärmen mit Wasser und Calciumkarbonat und Abscheiden aus diesem Salze durch Salzsäure, endlich durch Dialyse der Lösung der Salicylsäure in verdünntem Alkohol.

Wird zu dem Darstellungsverfahren ein verhältnissmässig reines Phenol benutzt, so erhält man auch eine entsprechend reine Salicylsäure; enthielt das verwendete Phenol dagegen erheblichere Mengen von Kresolen, so ist die erzeugte Salicylsäure natürlich mehr oder weniger kresotinsäurehaltig. Wir kommen auf diesen wichtigen Punkt noch zurück.

**Handelssorten.** In den Handel gelangt die Salicylsäure vorzugsweise in drei Marken: 1. Amorphe oder präcipitirte Salicylsäure, welche makroskopisch allerdings amorph aussieht, aber aus feinen mikrokrySTALLINISCHEN Nadeln besteht. Es ist dasjenige Präparat, wie es durch Abscheiden der Salicylsäure aus der Lösung des Natriumsalicylates durch Salzsäure erhalten wird. Diese Säure ist in der Regel gelblich bis röthlich gefärbt, auch in Aether nicht blank löslich. Sie enthält auch Karbolsäure. Die Färbung suchen manche Fabrikanten durch Zusatz von blauen Farbstoffen zu verdecken, welche man durch Auflösen grösserer Mengen Säure in Aether nachweisen kann. Diese Sorte darf für pharmaceutische Zwecke unbedingt nicht benutzt werden.

2. *Acidum salicylicum recrystallisatum* ist eine deutliche Krystallnadeln bildende, farblose Salicylsäure, welche durch Umkrystallisiren der amorphen oder präcipitirten Salicylsäure dargestellt wird. Gute Marken dieser Salicylsäure, z. B. diejenigen der Fabrik Dr. von Heyden's Nachfolger und der chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, entsprechen vollständig den Anforderungen des Arzneibuches.

3. *Acidum salicylicum dialysatum* wird aus der rekrystallisirten Säure durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Weingeist erhalten. Sie ist die reinste Marke und eignet sich vorzugsweise zum pharmaceutischen Gebrauche.

**Eigenschaften.** Das Arzneibuch hat als Acidum salicylicum eine annähernd reine Salicylsäure aufgenommen.

Dieselbe bildet leichte, weisse, nadelförmige, geruchlose Krystalle von süsslich-saurem, zusammenziehendem Geschmacke. Die verstäubenden Kryställchen

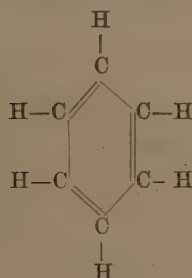


reizen die Schleimhaut der Nase heftig zum Niesen. Sie schmilzt bei  $156,8^{\circ}$  (nach dem Arzneibuch bei etwa  $157^{\circ}$ ) und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  unzerstört; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure.

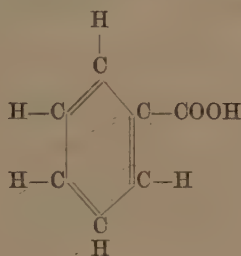
1 Th. Salicylsäure löst sich in etwa 1500 Th. Wasser von  $0^{\circ}$ , in 700 Th. Wasser von  $10^{\circ}$ , in etwa 500 Th. Wasser von  $15^{\circ}$ , ferner in 2 Th. absolutem Weingeist, in 2,5 Th. Weingeist von 90 Proc., in 2 Th. Aether, in 80 Th. kaltem Chloroform, in 3,5 Th. Amylalkohol, in 60 Th. Glycerin, in 60–70 Th. fettem Oel und in 80 Th. Benzol.

Bei Gegenwart von Natriumphosphat oder von Borax wird die Auflöslichkeit der Salicylsäure in Wasser bedeutend erhöht, doch schmecken wässrige Lösungen von Salicylsäure mit Borax intensiv bitter, auch ist die antiseptische Wirkung derselben sehr gering.

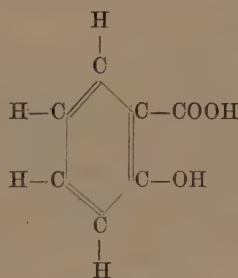
**Chemie.** Die Formel der Salicylsäure ist  $C_7H_6O_3$ , ihr Mol-Gewicht ist = 138. Ihrer Konstitution nach ist sie aufzufassen als Orthoxybenzoësäure; der Zusammenhang zwischen Benzol, Benzoësäure und Salicylsäure ergibt sich aus nachstehenden Formelbildern:



Benzol

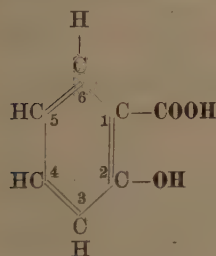
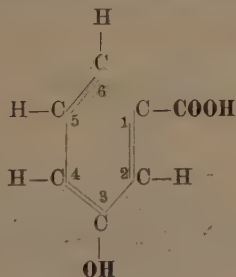


Benzoësäure

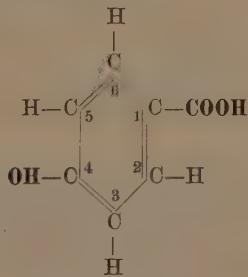


Salicylsäure

Da die Oxybenzoësäure ein Bi-Substitutionsderivat des Benzols ist, so sind theoretisch drei isomere Oxybenzoësäuren vorauszusehen, je nach der Stellung, welche die beiden Gruppen OH und COOH zu einander einnehmen. Alle drei Isomere sind bekannt und haben nachstehende Konstitutionsformel:

Orthoxybenzoësäure  
(1:2) = Salicylsäure

Metoxybenzoësäure (2:3)



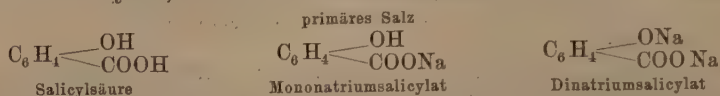
Paroxybenzoësäure (1:4)

Man unterscheidet sie als Orthoxybenzoësäure = Salicylsäure, Schmelzp.  $156,8$ ; Metoxybenzoësäure, Schmelzp.  $200^{\circ}$  und Paroxybenzoësäure, Schmelzp.  $210^{\circ}$  (wasserfrei).

Wenn man die Formel der Salicylsäure  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \nearrow COOH \\ \searrow OH \end{matrix}$  näher betrachtet, so zeigt es sich, dass die Verbindung eine OH-Gruppe und eine COOH-Gruppe (Carboxylgruppe) enthält. Es ist daher die Salicylsäure eine einbasische, aber zugleich zweiwerthige Säure.

Bei der Salzbildung wird in erster Linie das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, erst in zweiter Linie das Wasserstoffatom der Phenolgruppe durch

Metalle ersetzt. Lassen wir z. B. Natriumkarbonat auf Salicylsäure einwirken, so bildet sich selbst bei einem grossen Ueberschuss des ersteren stets nur Mononatriumsalicylat, ebenso bei der Einwirkung von Calciumkarbonat stets nur Monocalciumsalicylat. Bringt man dagegen die Salicylsäure mit einem Ueberschuss von Natronhydrat oder Kalkhydrat zusammen, so bilden sich Dinatriumsalicylat, bez. Dicalciumsalicylat.



Von diesen Salzen sind die primären, dem Typus  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{COONa}$  entsprechenden, die wichtigeren, zunächst deswegen, weil sie haltbar und gut charakterisirt und aus diesem Grunde wohlbekannt sind, aber auch deshalb, weil nur sie bisher praktische Anwendung gefunden haben; sie sind auch die leichter löslichen. Die sekundären Salze sind weniger gut bekannt, weniger haltbar und überhaupt weniger durchgearbeitet, auch schwerer löslich als die vorigen. Von den Salzen haben nachfolgende für den Pharmaceuten Wichtigkeit:

Natriumsalicylat, *Natrium salicylicum*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Kaliumsalicylat, *Kalium salicylicum*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Ammoniumsalicylat, *Ammonium salicylicum*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NH}_4$ , leicht lösliche, seidenglänzende Nadeln.

Calciumsalicylat, *Calcium salicylicum*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ , durch Neutralisation von Salicylsäure mit Calciumkarbonat darzustellen. In kaltem Wasser schwerlösliche Oktaëder.

Strontiumsalicylat  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O}$  grosse, glänzende Krystalle.

Baryumsalicylat,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , kurze Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Magnesiumsalicylat, *Magnesium salicylicum*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Mg} + 4\text{H}_2\text{O}$ , in 10 Th. Wasser, auch in Alkohol löslich.

Zinksalicylat, *Zincum salicylicum*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$ , in 15 Th. Wasser löslich.

Bleisalicylat, *Plumbum salicylicum*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ , aus Salicylsäure, Wasser und Bleikarbonat, in heissem Wasser leicht löslich.

Kupfersalicylat, *Cuprum salicylicum*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$ , durch Umsetzen von Baryumsalicylat mit Kupfersulfat. Blaugrüne Nadeln, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Silbersalicylat,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Ag}$ . Durch Fällung von Natriumsalicylat mit Silbernitrat, durchsichtige, sehr glänzende Nadeln.

Mercurisalicylat sekundäres, *Hydrargyrum salicylicum*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Hg}$ . Durch Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit Wasser und Salicylsäure; weisses amorphes Pulver, in Natronlauge, auch in Kochsalzlösung löslich.

Wismuthsalicylat basisches, *Bismuthum salicylicum*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \cdot \text{Bi} = \text{O}$ . Durch Erhitzen von frisch gefälltem Wismuthhydroxyd mit Salicylsäure und Wasser.

Eisensalicylat, nur in wässriger Lösung bekannt, welche violett gefärbt ist.

Die Salicylsäure bildet auch Aether, von denen die wichtigeren die den primären Salzen entsprechenden sind. Sie entstehen, wenn man Natriumsalicylat mit Jodalkylen oder mit ätherschwefelsauren Salzen zusammenbringt, aber auch durch blosse Einwirkung von Schwefelsäure (oder anderen Kondensationsmitteln) auf ein Gemisch von Salicylsäure und den betreffenden Alkoholen. Der bekannteste Aether der Salicylsäure ist der Salicylsäuremethyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOCH}_3$ , welcher den Hauptbestandtheil des Wintergreenöles ausmacht und als Ersatz des letzteren in erheblichen Mengen aus synthetischer Salicylsäure dargestellt wird.

Salicylsäure-Methyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{COOCH}_3$ , der Hauptbestandtheil des Wintergreenöles, wird künstlich erhalten durch Destillation von 2 Th. Salicylsäure, 2 Th.

Methylalkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure. Siedepunkt  $220^{\circ}$ . Farblos, angenehm riechende Flüssigkeit.

Salicylsäure-Aethyläther  $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOC_2H_5$ , wie die vorige Verbindung aus Salicylsäure, Aethylalkohol und concentrirter Schwefelsäure darzustellen. Dem Wintergreenöl ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedepunkt  $231^{\circ}$ .

Salicylsäure-Phenyläther  $C_6H_4(OH) \cdot COOC_6H_5 =$  Salol; vergl. dieses.

Salicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther  $C_{10}H_7 \cdot OH \cdot COOC_{10}H_7 =$  Betol, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein molekulares Gemenge von Natriumsalicylat und Naphtholnatrium. Farblose, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ .

Eine wichtige chemische Veränderung, welche die Salicylsäure erleidet, ist ihr Zerfall in Phenol und Kohlensäure. Derselbe erfolgt, ausser bei raschem Erhitzen der Salicylsäure allein, auch beim Erhitzen der Salicylsäure mit Wasser im geschlossenen Rohre, ferner beim Erhitzen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure. — Die Alkalisalze der Salicylsäure werden beim Erhitzen mehr oder weniger leicht und zwar meist in Paroxybenzoësäure umgelagert. — Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf trockne Salicylsäure entsteht Sulfosalicylsäure  $C_7H_6SO_6$ , beim Erhitzen mit Braunstein oder Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird die Salicylsäure zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydirt. Durch concentrirte Salpetersäure entsteht schon in der Kälte Nitrosalicylsäure  $C_7H_5NO_6$ , durch Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure werden Monochlorsalicylsäure  $C_7H_5ClO_3$  und Dichlorsalicylsäure  $C_7H_4Cl_2O_3$ , durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure Chloranil  $C_6Cl_4O_2$  (Perchlorchinon) gebildet. Brom bildet mit Salicylsäure Monobrom- und Dibromsalicylsäure, beide farblos, und bei längerer Einwirkung von einem grossen Ueberschuss Brom Tribromsalicylsäure, letztere in gelblichen Prismen krystallisirend. Beim Zusammen-schmelzen von Salicylsäure mit Jod entsteht ein Gemenge von Mono-, Di- und Trijodsalicylsäure.

Von Reaktionen der Salicylsäure sind folgende zu erwähnen: 1) Die wässrige Lösung der Salicylsäure oder ihrer Salze giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mineralsäuren verhindern die Reaktion. 2) Die primären Alkalisalze fallen Silbernitrat weiss (salicylige Säure giebt gelben Niederschlag). 3) Wird Salicylsäure oder ein Salz derselben mit Alkohol und concentr. Schwefelsäure erhitzt, so tritt der charakteristische Geruch nach Wintergreenöl auf. 4) Schon aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Salicylsäure fällt auf Zusatz von Bromwasser ein unlöslicher weisser Niederschlag aus (bestehend aus Monobromsalicylsäure bez. Dibromsalicylsäure). Im Uebrigen ist für die Erkennung der Salicylsäure ihre Schwerlöslichkeit und ihr Krystallisationsvermögen wichtig. Die Isomeren: Metoxybenzoësäure und Paroxybenzoësäure geben mit Eisenchlorid keine violette Färbung.

Die im Handel vorkommende, auch die für den medicinalen Gebrauch bestimmte Salicylsäure ist nicht ganz rein, sondern enthält stets wechselnde Mengen von Kresotinsäuren, bisweilen auch Paroxybenzoësäure und Oxyisophthalsäure. Ein Gehalt an Kresotinsäure ist nicht gleichgültig, weil schon eine Salicylsäure mit 5 Proc. Kresotinsäuregehalt kein krystallisirendes Natriumsalicylat mehr liefert. Ferner macht schon ein mittlerer Gehalt (3 bis 4 Proc.) des Natriumsalicylates an kresotinsaurem Natrium das erstere zu manchen Zwecken untauglich. Solches Natriumsalicylat giebt z. B. beim Komprimiren schmierige bez. seifige Tabletten!

**Reine Salicylsäure.** Will man aus der Handelssäure sich eine reine Salicylsäure darstellen, so verfährt man wie folgt: Man bringt in einen geräumigen Kolben eine beliebige Menge Salicylsäure, übergiesst dieselbe mit einer hinreichenden Menge warmen destillirten Wassers und trägt in kleinen Portionen unter Erwärmen allmählich einen Ueberschuss von reinem (eisenfreien) gefällten Calciumcarbonat ein. Sobald die Säure gesättigt ist, filtrirt man ab und dampft das Filtrat bis zur Krystallbildung ein. Die sehr schwerlöslichen Krystalle von Calciumsalicylat werden nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, schliesslich mit Salzsäure zersetzt und die sich abscheidende Salicylsäure



zunächst durch Waschen mit Wasser, schliesslich durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch an, dass die wässrige Auflösung der Salicylsäure durch Eisenchloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung rothviolett gefärbt werden. Es kann hinzugefügt werden, dass auch die weingeistige Lösung blauviolette Färbung mit Eisenchlorid giebt. Vergl. unter *Acidum carboolicum*.

Die vorgeschriebene Prüfung erstreckt sich auf die Feststellung der Farblosigkeit, des Schmelzpunktes, der klaren Auflöslichkeit in Aether, des Verbrennens ohne Rückstand, auf das Verhalten gegen Schwefelsäure, Verunreinigung durch Phenol und durch färbende Substanzen.

1) Die Salicylsäure sei weiss, geruchlos und in Weingeist, sowie in Aether sehr leicht löslich. Auf diese, etwas unscheinbar lautende Prüfung ist wesentliches Gewicht zu legen. Ein geübtes Auge wird schon an der äusseren Färbung (gelblich, bläulich) bisweilen eine Verunreinigung herausfinden. Deutlich gefärbte Präparate sind ohne Weiteres zu beanstanden. Die Geruchlosigkeit stellt man an der einige Zeit der Ruhe überlassenen Salicylsäure vorsichtig fest, um nicht durch die Reizung der Nasenschleimhaut, welche Salicylsäure an sich bedingt, in seinem Urtheile beeinflusst zu werden. Löst man eine nicht zu kleine Menge Salicylsäure (1 bis 2 g) in 10 ccm Aether, so muss eine farblose, klare, blanke Lösung erfolgen. Falls trübende Bestandtheile in der Lösung umherschweben, oder nach einiger Zeit ein Bodensatz sich bildet, so ist dies Ursache genug, ein solches Präparat sehr misstrauisch anzusehen. Zu gleicher Zeit lassen sich hierbei färbende Verunreinigungen, welche der Salicylsäure entweder in Folge mangelhafter Reinheit anhaften oder ihr zur Verdeckung einer geringen Färbung zugesetzt sind, in der Regel sofort nachweisen.

Erhitzt man etwa 0,5 g Salicylsäure auf einem blanken Platinblech, so entzündet sich die Säure und verbrennt mit russender, leuchtender Flamme, ohne einen nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen. Ein schwacher Hauch auf dem Platinblech wird in der Mehrzahl der Fälle der ganze Rückstand sein. Ist derselbe auffällig, so muss er in einer grösseren Menge, z. B. 5 g der Salicylsäure dem Gewichte nach bestimmt werden. Seiner Natur nach wird ein glühbeständiger Rückstand in der Regel aus Chlornatrium oder aus Calciumverbindungen bestehen.

2) Der Schmelzpunkt liege bei etwa 157°. Der Schmelzpunkt für reine Salicylsäure liegt bei 156,8°. Ein Kresotinsäuregehalt der Salicylsäure beeinflusst den Schmelzpunkt in der Weise, dass der Endpunkt des Schmelzens herabgedrückt wird. Ein Gehalt von 5% Kresotinsäure erniedrigt den Endpunkt des Schmelzens um etwa 3,5°. Zur Schmelzpunktbestimmung füllt man die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Säure in möglichst dünne Schmelzröhrchen, erhitzt die Schwefelsäure + Thermometer bis dicht unter 150° und schiebt nun die Schmelzröhrchen ein. Eine Salicylsäure, deren Schmelzen unter diesen Umständen bei 156 bis 157° beendet ist, kann als hinreichend rein gelten.

3) Man spüle ein trockenes Probirrohr mit concentrirter Schwefelsäure aus, bringe etwa 1 g Salicylsäure hinein und giesse ungefähr 6 g concentrirte Schwefelsäure hinzu. Unter sanftem Umschwenken muss eine fast ungefärbte Auflösung erfolgen. Die Lösung zeigt in der Regel einen Farbenton wie ein heller Weisswein. Durch Zusatz von Wasser fällt die Salicylsäure unverändert wieder aus. Manche organische Verunreinigungen, deren Natur nicht näher angegeben werden kann, verursachen mehr oder weniger intensive Färbung der Schwefelsäure, doch lasse man sich nicht durch zufällig anwesende Papierreste, Staub etc. täuschen, welche Schwefelsäure gleichfalls dunkel färben würden. Ausserdem ist zu beachten, dass die benutzte Schwefelsäure frei von Salpetersäure sein muss.

4) Man übergiesse in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen etwa 1 g Salicylsäure mit 10 ccm Natriumkarbonatlösung, so dass die durch Erwärmen von der Kohlensäure befreite Lösung deutlich alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten schüttelt man diese Lösung mit dem gleichen Volumen Aether aus, hebt die ätherische Schicht klar ab, filtriert sie durch ein trocknes Filterchen und verdampft das Filtrat auf einem Uhrglase: Es darf nur ein unbedeutender, nicht nach Karbolsäure riechender Rückstand hinterbleiben, sonst wäre die Salicylsäure karbolsäurehaltig. Dieser Nachweis beruht darauf, dass Salicylsäure sich mit Natriumkarbonat zu Natriumsalicylat verbindet, welches in Aether so gut wie unlöslich ist. Karbolsäure geht mit Natriumkarbonat keine salzartige Verbindung ein, wird also durch den Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten desselben. Indessen gehen durch das von dem Aether aufgelöste Wasser doch kleine Mengen Natriumsalicylat in den Aether über und hinterbleiben beim Verdunsten desselben. Daher ist es wesentlich, dass ein etwa hinterbleibender geringer Rückstand nicht nach Karbolsäure riecht.

5) Man löse etwa 0,5 g Salicylsäure in 5 ccm absolutem Weingeist und überlasse diese Lösung auf einem Uhrglase, das durch ein umgekehrtes, auf 3 Korkstücke gestelltes Becherglas vor Staub geschützt ist, der freiwilligen Verdunstung. Wenn der Alkohol sich verflüchtigt hat, betrachtet man den krystallisierten Rückstand über einem weissen Untergrunde. Reine Salicylsäure hinterlässt einen rein weissen Rückstand, unreine Salicylsäure einen mehr oder weniger gefärbten, und zwar zeigt es sich, dass alsdann namentlich die äusseren Ränder des Rückstandes am intensivsten gefärbt sind. Hierbei wird man gleichfalls absichtlich zugesetzte Farbstoffe, deren schon bei der Auflösung in Aether gedacht wurde, auffinden. Wesentlich dabei ist natürlich, dass der benutzte Weingeist nicht etwa selbst färbende Verunreinigungen enthält, was gegenwärtig gar nicht so selten vorkommt.

6) Man löse 1 g Salicylsäure in Weingeist, füge 5 bis 10 Tropfen Salpetersäure und einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu; es darf eine weisse Trübung von Chlorsilber nicht entstehen. Das Eintreten einer Trübung würde Salzsäure anzeigen, welche bei der Darstellung des Präparates angewendet und meist als Kochsalz zugegen sein wird.

**Prüfung** a) auf Kresotinsäure. 3 g Salicylsäure werden in 15 ccm Wasser, welches in einem 200 ccm-Kölbchen zum Sieden erhitzt ist und etwa 1—2 g reines (eisenfreies) Calciumkarbonat aufgeschlämmt enthält, eingetragen. Nach erfolgter Neutralisation wird die Flüssigkeit ohne zu filtrieren unter Umschwenken auf freier Flamme auf etwa 5 ccm eingekocht, so dass schon in der Hitze starke Krystallausscheidung stattfindet. Nach dem Erkalten wird die noch mit etwas Wasser verdünnte Mutterlauge in ein weites Reagensglas abgegossen, in diesem bis auf etwa 1 ccm eingekocht und durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht. Man verdünnt mit 1 ccm Wasser, giesst die Mutterlauge durch ein mit loser Watte verstopftes Trichterchen in ein Reagensglas ab. Aus dem nochmals auf etwa 1 ccm eingekochten Filtrate fällt beim Versetzen mit Salzsäure bei einem Kresotinsäuregehalte der ursprünglichen Säure von 3—5 Proc. ein Säuregemisch in relativ grosser Menge aus, welches unter heissem Wasser schmilzt und als dicker Oeltropfen am Boden des Reagensglases sich ansammelt. Säuren von 0,5—1,0 Proc. Kresotinsäuregehalt zeigen diese Erscheinung nicht; die bei ihnen durch Salzsäure ausgeschiedene Säuremenge ist gering und schmilzt beim Erwärmen des Wassers bis zum Sieden nicht.

b) auf  $\alpha$ -Oxy-isophtalsäure  $C_6H_3(OH)(COOH)(COOH)$  (1:2:4) soll angeblich von der Salicylsäure durch Behandeln mit alkoholfreiem Chloroform getrennt werden können; während Salicylsäure in diesem Lösungsmittel löslich ist, ist  $\alpha$ -Oxy-isophtalsäure darin unlöslich. — Zweckmässiger unterwirft man die Salicylsäure der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei die  $\alpha$ -Oxy-isophtalsäure als graues Pulver oder in Form grauer Wärrchen hinterbleibt und durch Krystallisation aus heisser Salzsäure gereinigt werden kann. Schmelzpunkt 300—305°. Das Silbersalz ist schwerlöslich.

**Aufbewahrung.** Besondere Regeln für die Aufbewahrung der Salicylsäure brauchen nicht gegeben zu werden, da dieselbe weder zu den vorsichtig aufzubewahrenden Arznei-

stoffen gehört, noch in reinem Zustande durch den Einfluss von Luft oder Licht eine Veränderung erfährt.

Beim Hantiren mit Salicylsäure vermeide man zu viel zu stauben, weil der feine Salicylsäurestaub die Athmungsorgane zu heftigem Husten bez. Niesen reizt.

**Wirkung und Anwendung.** Die Salicylsäure wird auf Grund ihrer gährungs- und fäulnishemmenden Eigenschaften in der Medicin und im Haushalt, ausserdem in der Technik in sehr grossem Umfange angewendet. — Als Antisepticum wirkt sie besonders auf organisirte, weniger auf nicht organisirte Stoffe ein und zwar am günstigsten in wässriger und alkoholischer Lösung; Lösungen in Oel sind weniger wirksam. Zu beachten ist, dass sie in Substanz oder in concentrirten Lösungen stark ätzend wirkt, worauf u. A. ihre Verwendung als Hühneraugenmittel beruht. Innerlich genommen, bewirkt sie in medicinalen Gaben Erniedrigung der Temperatur unter Erhöhung der Schweisssekretion, auch beeinflusst sie anormale Gährungsvorgänge in Magen und Darm. Grosse Dosen tödten durch Respirationslähmung.

Man benutzt daher die Salicylsäure äusserlich in den verschiedensten Formen und zwar in Lösungen, Salben, Streupulvern, Pudern u. s. w. in der Wundbehandlung bei den verschiedensten Indikationen, Haut-, Mund- und Zahnkrankheiten u. s. w., dabei ist jedoch im Auge zu behalten, dass nur die freie Salicylsäure, nicht aber deren Salze antiseptisch wirken. Innerlich wird die freie Salicylsäure kaum noch gegeben wegen des störenden Reizes, den sie auf die Schleimhäute der Verdauungswege ausübt. Man reicht vielmehr fast ausschliesslich das Natriumsalicylat und zwar als Antipyreticum, gegen akuten Gelenkrheumatismus und gegen Hemikranie (Migraine). Als unangenehme Nebenwirkungen sind zu verzeichnen: Schüttelfröste, Eingenommensein des Kopfes. Ohrensausen, Kollaps, Uebelkeit, Albuminurie und Oedeme. Nach sehr grossen Dosen kann der Tod durch Respirationslähmung erfolgen. In den Urin geht die Salicylsäure zum Theil als Salicylursäure über. Nachweis im Urin durch Ausschütteln des angesäuerten Urins mit Aether und Prüfung des Verdampfungsrückstandes mit Eisenchlorid. (Salicylursäure giebt mit Eisenchlorid gleichfalls Violettfärbung.) In der gleichen Weise erfolgt auch der Nachweis der Salicylsäure in Nahrungs- und Genussmitteln, doch benutzt man zum Ausschütteln zweckmässig Chloroform oder ein Gemenge von gleichen Theilen Aether und Petroläther.

Im Haushalt und in der Technik findet die Salicylsäure besonders als Konservierungsmittel für Nahrungs- und Genussmittel ausgedehnte Verwendung, obgleich die Meinungen darüber, ob die Salicylsäure unbedingt unschädlich ist, noch getheilt sind. Milch gerinnt bei 0,02 Proc. Salicylsäure erst nach 60 Stunden, bei 0,04 Proc. nach 82 Stunden, bei 0,06 Proc. noch nicht in 8 Tagen. — Bier, namentlich das für den Export nach tropischen Gegenden bestimmte, erhält einen Zusatz von 4–6 g Salicylsäure pro Hektoliter. Wein wird mit 2–4 g Salicylsäure pro Hektoliter versetzt. Der übliche Zusatz für Konserven und Präserven bedingt etwa 0,5 g Salicylsäure für je 1 Kilo.

Enorme Quantitäten Salicylsäure werden zur Darstellung von „Chrysaminen“ d. h. sehr echten gelben Farbstoffen verwendet, welche bei der Einwirkung von Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl und Tetrazodixyl auf Salicylsäure bez. deren Isomere entstehen (D. R.-P. 31658). — Sehr erhebliche Mengen werden ferner bei der Fabrikation von Eiweiss, Leim, Gelatine, Darmsaiten verbraucht, Fabrikationszweige, bei denen es sich darum handelt, an sich leicht verderbende Materialien durch Salicylsäure zu konserviren.

**Salicylsäure-Colloidum**, gegen Hühneraugen, besteht aus 1 Th. Salicylsäure, 10 Th Colloidum, event. 1 Th. Extr. cannabis ind.

**Salicylsäure-Vaseline** (zum Durchschieben!). Gelbes Wachs, festes Paraffin je 25 Th., Amerikanisches Vaseline 100 Th., Salicylsäure 2,5 Th., Wintergreenöl 1 Th.

**Salicylsäure-Mundwasser.** Salicylsäure 1 g, verdünnter Weingeist 150 g, Pfefferminzöl 5 Tropfen, Geraniumöl 5 Tropfen, Cochenilletinktur q. s.

**Salicyl-Salbenmull.** Die Grundmasse besteht: a) für den 10procentigen Mull aus: Benzoëtalg 80 Th., Benzoëschmalz 10 Th., Salicylsäure 10 Th.; b) für den 20procentigen Mull aus: Benzoëtalg 65 Th., Benzoëschmalz 15 Th., Salicylsäure 20 Th.

**Salicylsäure-Spray.** Hierzu dient eine wässrige Auflösung von 1:300–400.

**Salicylsäurestreupulver** s. *Pulvis salicylicus cum Talco*.

**Salicyltalg** s. *Sebum salicylatum*.

**Salicylgaze, Salicylsäure-Gaze** Bruns'. 1 kg fettfreier Gaze (circa 25 m) erfordert circa 2,5 Liter Flüssigkeit. Zur Darstellung einer 5procentigen Gaze wird 1 kg Gaze mit einer Lösung von 50,0 g Salicylsäure und 20,0 g Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophonium ana 10 g) in 2,43 Liter Weingeist getränkt und bei lauer Wärme ge-



trocknet. Zur Darstellung einer 10procentigen Gaze wird 1 kg Gaze mit einer Lösung von 100,0 g Salicylsäure und 40,0 g Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophonium ana 20 g) in 2,36 Liter Weingeist getränkt etc.

**Salicylwatte, Salicyljute** Bruns<sup>1</sup>. Zur Darstellung der 5procentigen Salicylwatte wird 1 kg Watte mit 4 Liter einer Lösung von 50,0 g Salicylsäure, 20,0 g Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophonium ana 10,0 g) in 3,930 Liter (3930 ccm) Weingeist getränkt.

Zur Darstellung der 10procentigen Salicylwatte wird 1 kg Watte mit einer Lösung von 100,0 g Salicylsäure, 40,0 g Ricinusöl (oder Ricinusöl und Colophonium ana 20,0 g) in 4,860 Liter (4860 ccm) Weingeist getränkt.

Bei Darstellung des Jute-Verbandmittels wären auf ein Kilo Faserstoff die vorbemerkten Lösungen aber nur auf 3,5 Liter mit Weingeist zu verdünnen.

**Salicylwatte** nach E. Rennard. Behufs Darstellung der 10procentigen Watte werden 2 Th. Salicylsäure in 15 Th. Weingeist von 80 Proc. gelöst und mit 35 Th. Wasser von 25—30° C. verdünnt. In diese Mischung werden 10 Th. gute, weisse, gereinigte und mit Natriumkarbonat vollständig entfettete Watte getaucht und dann getrocknet. Auf dieselbe Weise, nur mit entsprechend weniger Säure wird die 4procentige Watte, sowie auch die Salicylsäure-Jute hergestellt. Um das Stäuben zu verhüten, werden 10—15 Proc. Glycerin zugefügt.

**Salicylsulfonsäure**,  $C_6H_3(OH) \cdot SO_3H \cdot COOH$ , durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure zu erhalten, ist von Roch als Reagens auf Eiweiss empfohlen worden. Man bringt zu dem zu prüfenden Harn ein Kryställchen und schüttelt um. Bei Gegenwart von Eiweiss entsteht Trübung. Empfindlichkeit 1:20000.

## Acidum sulfuricum.

**Schwefelsäure. Reine oder concentrirte Schwefelsäure. Acidum sulfuricum purum**  
s. concentratum s. rectificatum. Acide sulfurique. Sulfuric acid.

Farb- und geruchlose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit und 1,836 bis 1,840 spez. Gewicht, in 100 Theilen 94 bis 98 Theile Schwefelsäure enthaltend. Nach Verdünnung mit Wasser wird in ihr durch Baryumnitratlösung ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag erzeugt.

Wird 1 ccm eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumtheile Schwefelsäure und 2 Raumtheilen Wasser in 3 ccm Zinnchlorürlösung gegossen, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Schwefelsäure darf, mit 5 Raumtheilen Weingeist vorsichtig verdünnt, auch nach längerer Zeit nicht getrübt werden, und 10 ccm der mit 5 Raumtheilen Wasser vermischten Säure dürfen, mit 3 bis 4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, letztere in der Kälte nicht sogleich entfärben. — Mit 20 Raumtheilen Wasser verdünnt, darf die Säure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitratlösung verändert werden. 2 ccm der Säure, mit 1 ccm Ferrosulfat überschichtet, dürfen eine gefärbte Zone nicht zeigen. — Werden 2 ccm Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden, überschichtet,

so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine roth gefärbte Ausscheidung entstehen.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Geber, in der zweiten Hälfte des 8. Jahrhunderts, und Vincent von Beauvais im 13. Jahrhundert erwähnen eines durch Destillation aus Alaun gewonnenen Spiritus. Die Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure, durch Destillation aus dem Eisenvitriol (Ferrosulfat), war schon im 15. Jahrhundert dem Basilius Valentinus bekannt. Auch erwähnt dieser in seinem *Currus triumphalis Antimonii* schon die Verbrennung des Schwefels mit Kaliumnitrat (Salpeter). Im Anfange des 17. Jahrhunderts brannte der Apotheker Angelus Sala Schwefel in einem feuchten Gefässe ab unter Hinzublasen von Luft mittels Blasebalges; in dem Wasser dieses Gefässes traf er eine Säure an, welche er als Schwefelsäure erkannte. Nach diesem Verfahren stellte er nun Schwefelsäure in seinem Laboratorium her. Mehrere Jahre später (1620) empfahlen Lefèvre und Lemery (Paris), dem Schwefel Salpeter zuzusetzen, um die Verbrennung zu befördern. Dieses Verfahren wurde nun durch Drebbel in England bekannt, und hier ging man an die Fabrikation der Schwefelsäure im Grossen nach diesem Principe, indem Dr. Ward (spr. uärd) die erste Schwefelsäurefabrik zu Richmond bei London gründete. Unter grossen Glasglocken über Wasser wurden hier in eisernen Löffeln Gemenge aus Schwefel und Salpeter abgebrannt. Dieses Unternehmen verursachte zu damaliger Zeit ein Fallen des Preises der Schwefelsäure von circa 25,50 Mark pro Kilogramm auf 4,50 Mark. Eine ungeahnte Ausdehnung erhielt die Schwefelsäurefabrikation jedoch erst durch Roebuck (spr. röhlböck), welcher (1746) an Stelle der Glasglocken und Glasballons mit Bleiplatten ausgekleidete Räume, Bleikammern, in Anwendung brachte und nach diesem Bleikammersystem zu Preston-Pans (spr. prest'npäns) in Schottland eine Schwefelsäurefabrik einrichtete. Man schob von Zeit zu Zeit in die mit etwas Wasser beschickten Kammern Gemenge von 12 Schwefel und 1 Kalisalpeter, brannte das Gemisch an, verschloss die Kammern und öffnete sie nach vollendeter Verbrennung, um die Gase entweichen zu lassen und sie durch frische Luft wieder zu ersetzen. Diese Verbrennung und die Ventilation wiederholte man so oft, bis das Wasser in der Kammer mit Schwefelsäure genügend gesättigt war, um es dann durch Abdampfen zu concentriren. Der Franzose Lafolle (1775) verbesserte diese Fabrikation dadurch, dass er das Wasser in Dampfform in die Bleikammern treten liess, jedoch erst 1800 erdachte ein gewisser Holker, ein Enkelsohn des Zeugdruckers Holker, welcher (1774) in Frankreich die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammern bei Rouen etablirt hatte, das System der kontinuierlichen Verbrennung des Schwefels. Die erste Schwefelsäurefabrik mit dem Bleikammersystem in Deutschland erstand zu Ringkuhl bei Kassel (1818), die zweite zu Döhlen bei Dresden, welche Reichard einrichtete (1820). Der Preis pro Kilogramm der Säure war damals noch 2 Mark.

Die Absorption der nitrosen Gase durch Schwefelsäure in den Koksthürmen wurde durch Gay-Lussac angeregt, auch führte dieser Chemiker die Anwendung von Salpetersäure statt des Salpeters ein. Auf Gay-Lussac's Angaben bauend, schob nun John Glover den Glover'schen Thurm in die Vorrichtung der Schwefelsäurefabrikation ein, wodurch die mit nitrosen Gasen geschwängerte Schwefelsäure denitrificirt und diese Nitringase mit dem aus dem Röstofen hervortretenden Schwefligsäureanhydrid vermischt werden, dieselben in Schwefelsäure verwandelnd.

Seit zwei Jahrhunderten wird die rauchende Schwefelsäure, das Nordhäuser Vitriolöl, in Nordhausen (Reg.-Bez. Erfurt) fabrikmässig dargestellt. Die Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids in fester Form, sowie der Pyroschwefelsäure in fester Form wurde in den 70er Jahren durch Cl. Winter in Freiberg und durch Messel und Squire bei London eingeleitet.

Seit dem Jahre 1840 verwendete man im Harze und am Rheine die Schwefligsäure aus der Röstung der verschiedenen Metallkiese zur Schwefelsäuredarstellung (metallurgische Schwefelsäure). Gegenwärtig wird auch der Schwefelabfall aus den Sodarrückständen und der Leuchtgasreinigung zur Schwefelsäurefabrikation benutzt.

R. Weber, Cl. Winkler, Fr. Kuhlmann, Bode, R. Hasenclever, Lunge und andere Chemiker haben die Schwefelsäurefabrikation in den letzten Jahrzehnten wesentlich gefördert.

Man vergl. auch Geschichtliches unter *Acid. sulfuric. dilutum*.

**Vorkommen in der Natur.** Die Schwefelsäure kommt nur selten frei und alsdann als Produkt vulkanischer Thätigkeit, an Basen gebunden aber in grossen Mengen in der Natur vor, z. B. im Gips, Alaunstein, Vitriol. In der Grafschaft Tennessee in Nord-

amerika giebt es saure Quellen, welche freie Schwefelsäure enthalten. Der am Purace-Vulkan in den Anden Südamerikas entspringende Essigfluss, Rio-Vinagre, enthält in seinem Wasser nach Boussingault 0,111 Proc. freie Schwefelsäure und 0,091 Proc. freie Salzsäure, und soll diese Quelle täglich 38000 kg Schwefelsäure zu Tage fördern. Eine am Vulkan Paramo de Ruiz in Neu-Granada entspringende Quelle soll sogar 5 Proc. Schwefelsäure enthalten. Im Thierreich hat man sie frei (zu 2,7 Proc. neben 0,4 Proc. freier Salzsäure) im Sekret der Speicheldrüsen und des Magens des *Dolium Galæa*, einer Sicilianischen Schneckenart, und in den Speicheldrüsen einiger anderer Gasteropoden aufgefunden.

**Schwefelsäure-Sorten** des Handels. Man unterscheidet folgende Sorten:

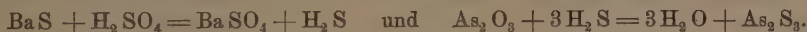
- 1) Rauchende Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl, *Acidum sulfuricum fumans*, eine Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), welche Schwefelsäureanhydrid ( $\text{SO}_3$ ) in Lösung enthält.
- 2) Trocknes oder festes Vitriolöl, Schwefelsäureanhydrid ( $\text{SO}_3$ ) mit wenig Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- 3) Gewöhnliche oder Englische Schwefelsäure, sog. Vitriolöl, *Acidum sulfuricum crudum*, mit ca. 92 Proc. Schwefelsäuregehalt a) arsenhaltig, b) arsenfrei (enthält zuweilen noch unbedeutende Spuren Arsen).
- 4) Reine oder concentrirte Schwefelsäure. Spez. Gewicht 1,836 bis 1,840. Diese 94 bis 98 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltende Säure hat das Arzneibuch unter dem einfachen Namen *Acidum sulfuricum* aufgenommen.

Die **Darstellung** reiner Schwefelsäure aus der rohen, sog. englischen, erfordert viele Sorgfalt. Von den in der rohen Säure enthaltenen Verunreinigungen verbleiben bei der Destillation die nichtflüchtigen, z. B. Bleisulfat, Erdsulfate u. s. w. im Destillationsrückstande.

Von den flüchtigen Verunreinigungen gehen die Oxyde und Säuren des Stickstoffs, Schweflige Säure und Chlorwasserstoff mit den ersten Theilen, jedenfalls aber mit der ersten Hälfte des Destillats über, arsenige Säure dagegen begleitet das Destillat von Anfang bis zu Ende.

Deswegen ist die Entfernung etwa gegenwärtigen Arsens die erste Bedingung zur Darstellung reiner Schwefelsäure.

In der Regel scheidet man das Arsen als Arsentrisulfid  $\text{As}_2\text{S}_3$  ab. In Frankreich setzt man zu diesem Zwecke der Kammersäure direkt Schwefelbaryum,  $\text{BaS}$  zu, wobei als Nebenprodukt Baryumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (Permanentweiss, Blanc fixe) gewonnen wird:



In Deutschland behandelt man die verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoff, welcher aus Schwefeleisen und Schwefelsäure dargestellt wird. Die bei der Entwicklung des Schwefelwasserstoffes sich ergebenden Rückstände werden auf Eisenvitriol,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  verarbeitet. Um die Schwefelsäure in möglichst innige Berührung mit dem Schwefelwasserstoff zu bringen, lässt man sie in Freiberg, nach Gerstenhöfer, in einem Fällthurm niederrieseln, welcher von oben nach unten mit 24 Reihen dachförmig gebogener Bleibleche ausgestattet ist. Die Bleche sind am Rande ausgezackt, so dass die Schwefelsäure thatsächlich in Tropfen von einem Bleche auf's andere fällt. Das Schwefelwasserstoffgas tritt von unten in den Fällthurm ein. Die mit Schwefelwasserstoff behandelte Säure wird später in Filtrirkästen durch Chamotte, Quarz und Bleischie filtrirt und so vom Schwefelarsen befreit, welches als Nebenprodukt (Königsgelb) verworthen wird.

Bewährt hat sich in der Praxis auch die Reinigung nach Thorn, welche darin besteht, dass man die auf 70 bis 80° erwärmte Kammersäure mit (etwa  $\frac{1}{2}$  Proc.) Natriumthiosulfat behandelt, worauf sich das Arsen als gelbes Arsentrisulfid ausscheidet, welches sich in gelben, auf der Säure schwimmenden Flocken absetzt:





Von anderen, weniger zu empfehlenden Verfahren, die Schwefelsäure von Arsen zu reinigen, seien nachfolgende erwähnt.

a) Entfernung des Arsens als flüchtiges Arsenrichlorid (Arsenchlorür),  $\text{AsCl}_3$ . Dasselbe setzt voraus, dass alles Arsen als arsenige Säure vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so muss die etwa vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure reduzirt werden. Die verschiedenen Vorschläge beabsichtigen ihren Zweck in nachfolgender Weise zu erreichen:

Erhitzen der Schwefelsäure mit Bleichlorid, oder mit Kochsalz (Otto) oder mit Baryumchlorid (Gräger) oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Schwefelsäure (Buchner). — Ist in der Schwefelsäure Arsensäure enthalten, so wird diese dadurch zu arseniger Säure reduzirt, dass man der heissen Schwefelsäure Kohlenstaub zufügt und so Entstehung von schwefliger Säure,  $\text{SO}_2$ , veranlasst.

Diese auf der Abscheidung des Arsens als flüchtiges Arsenrichlorid beruhenden Methoden krankten an dem Uebelstande, dass sie nicht mit der nöthigen Sicherheit das Arsen gänzlich herauschaffen, auch ausserordentlich umständlich sind.

b) Ueberführung des Arsens in Arsensäure. Da Arsensäure nicht flüchtig ist, so müsste man eigentlich Schwefelsäure von Arsensäure bequem auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit trennen können. Zu diesem Zwecke versetzt man die erhitzte Schwefelsäure mit 0,3 bis 0,4 Proc. Mangansuperoxyd (Braunstein  $\text{MnO}_2$ ) und destillirt dann ab. Indessen führt diese Methode doch nicht zu dem erstrebten Ziele, denn in Folge eintretender Dissociation der Arsensäure gehen kleine Mengen von Arsen doch stets in das Destillat über. Das am meisten zu empfehlende Verfahren ist für Arbeiten im kleineren Massstabe immer das Entarseniren durch Schwefelwasserstoff. Zu diesem Zwecke verdünnt man die rohe Säure etwa mit  $\frac{1}{8}$  Th. Wasser, sättigt sie mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgase, lässt 1 bis 2 Tage an einem warmen Orte gut absetzen und filtrirt alsdann die klare Flüssigkeit durch Glaswolle.

Die Entfernung vorhandener Stickoxyde und Säuren des Stickstoffes bietet Schwierigkeiten nicht. Nach Pelouze fügt man der Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Proc. Ammoniumsulfat zu. Beim Erhitzen wirken die Stickoxyde auf das Ammoniumsulfat unter Bildung von Stickstoff ein. Natürlich darf man auch nicht zu viel Ammoniumsulfat zusetzen, sonst könnte das Destillat ammoniakhaltig werden:



Enthält eine Schwefelsäure Stickstoffoxyde, so kann sie auch kaum mit schwefliger Säure verunreinigt sein. Im Uebrigen führt man etwa vorhandene schweflige Säure durch einen geringen Zusatz von Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat in Schwefelsäure über.

Die auf diese oder jene Weise von den Verunreinigungen mit Arsen, Schweflige Säure, den Stickstoffoxyden befreite, wenig verdünnte, durch Absetzenlassen und Filtration geklärte Säure wird der Destillation unterworfen.

Der physikalische Vorgang bei der Destillation der rohen concentrirten Schwefelsäure bedarf einiger Erläuterungen, damit die Destillation ohne Störung und Gefahr verlaufe, nämlich in den Fällen, in welchen Destillationsgefässe aus Platina nicht zu Gebote stehen. Die Schwefelsäure hat ähnlich wie das Wasser die Eigenthümlichkeit, in Glasgefässen stossend zu kochen, in Folge einer beharrlichen Adhäsion der Säuredampfblasen an der Glaswandung. Andererseits enthält die rohe Schwefelsäure bis zu 0,2 Proc. Bleisulfat, welches in der concentrirten Säure gelöst ist und auch durch die heisse kochende Schwefelsäure leicht in Lösung erhalten bleibt; ist aber mehr als  $\frac{2}{3}$  der Säure abdestillirt, so scheidet sich Bleisulfat ab, setzt sich am Boden der

Retorte an und verursacht durch Ueberhitzung ein Stossen der kochenden Säure, das oft einen hohen Grad von Heftigkeit annimmt und die Retorte ernstlich gefährdet.

Da diese Bleisulfatabscheidung sich aus erklärlichen Gründen vorzugsweise an der tiefsten Stelle des Retortenbodens ansammelt und von hier aus das Stossen ausgeht, so ist die Erhitzung so einzurichten, dass die Heizung mehr auf die Seitenwand der Retorte gerichtet ist. Da ein augenblicklicher Stillstand der Destillation der Ansammlung des abgeschiedenen Bleisulfats am Boden förderlich ist, und dann bei Wiedereinleitung der Destillation das stossende Kochen um so heftiger auftritt, so muss eine einmal begonnene Destillation, um die ausgeschiedenen Bleisulfatpartikel in ungestörter Bewegung in der siedenden Flüssigkeit zu erhalten, ununterbrochen fortgeführt werden. Hieraus ergeben sich also folgende, bei der Destillation zu beobachtende Regeln:

1. Die Retorte in der Weise zu heizen, dass die Erhitzung von den Seiten und nicht von der Mitte des Bodens aus stattfindet.
2. Vermeidung einer Unterbrechung des Siedens, also eine regelmässig unterhaltene Heizung.
3. Die Destillation abzubrechen, sobald das stossende Kochen zu heftig wird.

Wie aus dem Vorbemerkten zum Theil hervorgeht, sehen wir von einer Destillation über freiem Feuer gänzlich ab und warnen einen Jeden, sie bei Verarbeitung grösserer Mengen Säure zu versuchen, denn sie bietet dem Arbeitenden nicht die genügende Sicherheit. Die Heizung im Sandbade verlangt nur eine etwas grössere Menge Heizmaterial, welches hier aus Steinkohlen und bei gutziehendem Ofen aus Koks und Steinkohlen besteht.

Die Retorte, welche zur Anwendung kommen soll, erfordert eine besondere Prüfung. Da der Siedepunkt der Schwefelsäure bei ungefähr  $327^{\circ}$  liegt, so hat das Glas der Retorte eine bedeutende Hitze auszuhalten, und es ist aus physikalischen Gründen eine Bedingung, dass die Glasstärke der Retorte durchweg eine möglichst gleichmässige sei. Weil bei Tubularetorten diese Bedingung sich nur selten erfüllt, so ist es hier rathsam, eine nicht tubulirte Retorte zu verwenden. Ferner ist es auch rathsam, eine Retorte zu wählen, mit welcher man bereits Destillationen ausführt, z. B. Salpetersäure-Rektifikationen. Eine solche gebrauchte Retorte bietet immer eine gewisse Garantie für ihre Brauchbarkeit. Retorten aus grünem Glase halten selten eine Schwefelsäuredestillation aus, weisses Glas wird oft in der Hitze mehr als nöthig weich, dagegen erwies sich uns das halbweisse Glas besonders dauerhaft. Die Wandung des Retortenbauches darf weder zu dick, noch zu dünn sein, niemals darf aber der Boden der Retorte im Glase stärker als die Wandung sein.

In Betreff der Menge der zu rektificirenden Schwefelsäure ist zu warnen, sie zu gross zu nehmen, jedoch muss man sich auch nach der Grösse der Retorte und der Sandkapelle richten. Mengen von 4—6 kg sind passend und mit Leichtigkeit zu verarbeiten. Die Retorte füllt man soweit an, dass das Niveau der Flüssigkeit noch 3—4 cm unter dem Schnabelansatz liegt. Man hat wohl zu erwägen, dass 15 Volume concentrirter Schwefelsäure in der Destillationshitze sich auf circa 16 Volume ausdehnen.

Um das vorhin erwähnte stossende Kochen der Schwefelsäure auf das geringste oder erträglichste Maass zurückzuführen, ist eines Theils die Beseitigung des Bleisulfats, so weit sich diese erreichen lässt, erforderlich, anderen Theils die Gegenwart von Substanzen in der kochenden Flüssigkeit zweckmässig, welche entweder gute Wärmeleiter sind oder die Bildung grosser Dampfblasen verhindern, zugleich aber durch die Säure nicht angegriffen werden. Man hat daher empfohlen, viel Platinblechschnitzel oder gewundenen Platindraht in die Retorte zu geben. Da jedoch solche Platinblechschnitzel gewöhnlich gar nicht, Platindraht immer nur in unzureichender Menge zur Verfügung stehen, so hat man Quarz, Glas, Kiessand in erbsen- und linsengrossen Stückchen als Surrogat versucht und zwar mit einigem Erfolge. Raoult empfahl für denselben Zweck Retortenkohle, den bei der Leuchtgasfabrikation verbleibenden Rückstand in den Retorten. Wenngleich diese Kohle wenig angegriffen wird, so liegt keine Erklärung ihrer Wirkung vor. Hat man weder Platin noch Quarz zur Hand, so empfehlen sich kleine, enge, reine Reagircylinder, welche am Boden durchlöchert oder welche halb durchbrochen sind, genug, welche immer noch eine Röhre bilden. Von diesen Trümmern, welche sehr rein sein müssen, gebe man wenigstens soviel in die bereits mit einem Theile der Säure beschickte Retorte, dass sie  $\frac{2}{3}$  des ganzen zu destillirenden Säurevolums einnehmen.

Unter Beachtung der vorerwähnten Vorsichtsmaassregeln kann man ohne Bedenken an die Rektifikation der rohen Säure aus Glasgefässen herantreten.

Die rohe Englische Schwefelsäure, aus welcher etwa vorhandene schweflige Säure und Arsen beseitigt sind, und welche durch Verdünnung mit  $\frac{1}{8}$  Vol. Wasser und Ab-

setzenlassen von der grössten Menge Bleisulfat befreit ist, giesst man in die aufgerichtete, auf einem Strohkränze stehende, nicht tubulirte Retorte mit Hilfe eines Glasrohres, dem man einen Trichter aufgesetzt hat. Eine Person hält das Glasrohr, eine andere besorgt das Eingiessen. Nach dem Eingiessen lässt man die Säure aus dem Glasrohre gut abtropfen und zieht dieses behutsam zurück, so dass ein Benetzen des Retortenschnabels mit der Säure nicht stattfinden kann. Bei Anwendung von Quarz oder Platinschnitzeln schüttet man diese vor der Säure in die Retorte. Dann legt man eine circa 1,3 cm dicke Schicht Asbest als schlechten Wärmeleiter in einer Ausdehnung von 3—4 cm



Fig. 35.

auf den Grund der Kapelle, setzt die Retorte darauf und lässt sie, während man die Retorte in der nöthigen Lage hält, von einer anderen Person mit trockenem Sand umschütten, häuft den Sand so hoch, als angeht, um die Retorte an und bedeckt die Kapelle mit einer irdenen Schüssel. Wenn Form der Kapelle und Grösse der Retorte es zulassen, so ist es sogar zweckmässig, auch die obere Retortenwölbung mit Sand zu bedecken, so dass die Retorte ganz und gar von Sand bedeckt ist. Hierbei ist zu beobachten, dass die Sandschicht, welche den unteren Retortenbauch umgiebt, möglichst dünn, höchstens 1,5 cm dick sein soll. Hat man eine öftere Wiederholung der Schwefelsäuredestillation in Aussicht genommen, so wird man gut thun, sich eine passende Kapelle aus Schwarzblech (a), wie solche in folgender Abbildung (Seite 173) angegeben ist, anfertigen zu lassen. Die konische Verengung des unteren Theiles (g) dieser Kapelle ist willkommen, weil sie hier eine sehr dünne Sandschicht möglich macht und dadurch das Er-

hitzen von den Seiten aus erleichtert. Die Retortenwölbung oder die Kapelle bedeckt man mit einem irdenen Topfe, dessen Rand man da, wo der Schnabel der Retorte hervortritt, mittelst einer Drahtzange mit einer passenden Auslückung versehen hat. Der Kapellenrand liegt auf einem Eisenringe mit 3 oder 4 Stäben (e) zum Zweck des Aufstellens der Kapelle auf einen Windofen, in welchem die Heizung durch Holzkohlen unterhalten wird. Um die Hitze von dem Retortenschnabel abzuhalten, legt man demselben einen Thonscherben oder ein Dachziegelstück (c) unter. Ein Kolben wird nun ohne Lutum vorgelegt, jedoch möglichst so, dass der Retortenschnabel mindestens bis an oder in den Bauch des Kolbens hinabreicht.

Nachdem die Destillationsvorrichtung in einer der besprochenen Weisen angeordnet ist, beginnt man mit der Feuerung. Der Retorteninhalt geräth zuerst in leichtes Sieden, und Wasserdämpfe, begleitet von wenig verdünnter Schwefelsäure und salpetrigen Dämpfen, treten in die Vorlage, welche man deshalb mit kaltem Wasser abkühlt. Sobald die Wasserdämpfe nicht mehr auftreten, was man erkennt, wenn man die Vorlage an der oberen Wölbung mit einem kalten feuchten Tuche berührt, und dadurch an der Innenseite der abgekühlten Fläche keine Verdichtung von Feuchtigkeit stattfindet, hat die Schwefelsäure ziemlich den Konzentrationspunkt erreicht, wo sie bei 325—327° als Schwefelsäurehydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  siedet, bez. überdestillirt. Dieser Punkt ist überhaupt nahe, wenn sich ungefähr  $\frac{1}{10}$  von dem Volum der eingelegten, nach der oben gegebenen Vorschrift verdünnten Schwefelsäure in der Vorlage angesammelt hat. Nun nimmt eine Person die Vorlage ab und eine andere legt sogleich eine leere, trockene, nicht zu kalte und nicht zu kleine Vorlage an. Die destillirende Schwefelsäure fliesst jetzt in einzelnen Tropfen aus dem Retortenschnabel in die Vorlage, welche kaum einer Abkühlung bedarf. Nur in dem Falle, wenn die Vorlage sich mit weisslichem Dampf füllen sollte, legt man auf die obere Wölbung der Vorlage ein feuchtes Tuch, auf welches man kaltes Wasser tropfenweise auffallen lässt. Hierbei Sorge man aber auch, dass das von dem Kühltuche abfliessende Wasser nicht an der Kolbenwandung dahin abfliesst, wo im Innern der aus dem Retortenschnabel abfallende Schwefelsäuretropfen auffällt. Dieser Tropfen hat immer noch eine Temperatur von mindestens 200° und in Folge einer Abkühlung des Glases von aussen kann sehr leicht ein Springen desselben an dieser Stelle stattfinden. Es empfiehlt sich, die Vorlage mit etwas reiner Schwefelsäure zu beschicken, damit der heisse Tropfen in diese kalte Schwefelsäure niederfalle und abgekühlt werde. In kalter Jahreszeit ist die Luftkühlung gewöhnlich ausreichend zur Verdichtung der Schwefelsäuredämpfe.

Bei gleichmässig unterhaltener Feuerung destillirt man so lange, bis in der Vor-



lage von 10 Th. in Arbeit genommener roher Schwefelsäure 8 Th. angesammelt sind, oder bis das später eintretende Stossen in der Retorte zu heftig wird. Damit nicht in Folge der Erschütterung, welche die Retorte hierbei erleidet, der Retortenschnabel gegen den Hals der Kolbenvorlage schlage und auf diese Weise die Vorlage gefährde, ist es sehr zweckmässig, ein paar Stücke wellig gebogenes Platinblech *p* zwischen Retortenschnabel und Kolbenhalsmündung einzuschieben und damit eine direkte Berührung beider Glasflächen zu verhindern.

Wenn trotz aller Vorsicht in der Zusammenstellung des Apparates und in der Leitung der Destillation dennoch der Fall eintreten sollte, dass die Retorte springt und in Folge dessen plötzlich aus der Kapelle Dämpfe hervortreten, so giesse man das Feuer unter der Kapelle aus. Wenn aber die Dämpfe sehr mächtig sind, so ist es das Klügste, sich so schnell als möglich zu entfernen, die Thür des Laboratoriums aufzulassen, die Fenster von aussen aufzustossen und den Apparat seinem Schicksal zu überlassen, auch verhindere man die Annäherung jeder anderen Person. Die Dämpfe sind für die Lungen sehr schädlich.

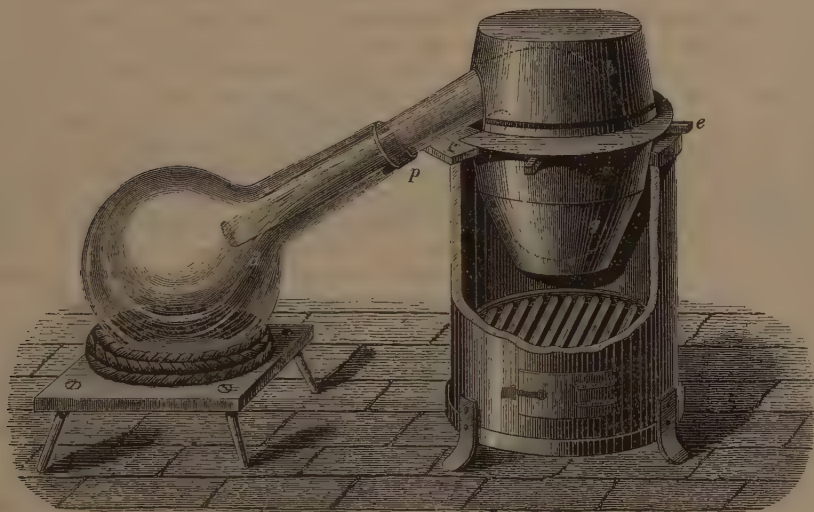


Fig. 36. Vorrichtung zur Rektifikation der Schwefelsäure.

**Eigenschaften.** Die (reine) Schwefelsäure des Arzneibuches soll ein spez. Gewicht von 1,836–1,840 haben und enthält daher 94–98 Proc. Schwefelsäurehydrat und 6–2 Proc. Wasser. Absolut 100procentige Schwefelsäure nämlich lässt sich wegen der hygroskopischen Eigenschaften dieses Körpers weder durch Eindampfen noch durch Destilliren gewinnen, und die bisher bei diesen Operationen erhaltene, höchst concentrirte Schwefelsäure mit einem spez. Gewicht 1,842, welche in der Regel als 100procentig angesprochen wird, enthält immer noch etwa 1,5 Proc. Wasser. Aehnlich wie bei dem sog. *Alkohol absolutus*.

Die (reine) Schwefelsäure des Arzneibuchs bildet des weiteren eine farb- und geruchlose, nicht rauchende, wie ein fettes Oel fließende, sehr hygroskopische und stark ätzende Flüssigkeit. Wird dieselbe auf etwa 0° abgekühlt, so scheiden sich farblose, prismatische Krystalle von reinem Schwefelsäurehydrat,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, welche bei 1–0,5° schmelzen, aber, einmal geschmolzen, selbst unter 0° abgekühlt werden können, ohne zu erstarren.

Wird die wasserfreie Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt, so beginnt sie oberhalb 300° zu rauchen, indem sie eine Zersetzung in Wasser und Schwefelsäureanhydrid erleidet. Diese Zersetzung nimmt mit der Temperatur zu; bei 338° aber kocht sie, und dabei geht so viel Schwefelsäureanhydrid weg (das Wasser

bleibt bei der Schwefelsäure), dass der Rückstand 98,4—98,8 Proc. wasserfreie Schwefelsäure enthält, welche nun unverändert übergeht.

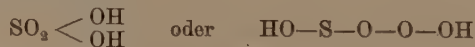
Dieser Punkt wird immer erreicht, gleichgültig, ob man eine verdünnte Schwefelsäure destillirt oder eine solche, welche viel Schwefelsäureanhydrid in Lösung hält. Der Dampf der Schwefelsäure zerfällt beim Erhitzen auf  $440^{\circ}$  vollständig in Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) und Wasser:  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Bei noch weiterem Erhitzen zerfällt das gebildete Schwefeltrioxyd in Sauerstoff und in Schwefeldioxyd (Schwefigsäureanhydrid)  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \text{O}$ . Die konzentrierte Schwefelsäure zieht begierig Wasser an; aus diesem Grunde benutzt man konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen von Gasen und Dämpfen z. B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ , welche mit der Säure nicht besonders leicht in Reaktion treten. Aus demselben Grunde benutzt man konzentrierte Schwefelsäure auch zum Füllen von Exsiccatoren, d. h. Vorrichtungen zum Austrocknen wasserhaltiger Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur. Aber die Begierde, Wasser aufzunehmen, ist bei der Schwefelsäure so gross, dass sie die Elemente des Wassers sogar aus festgefügtten Verbindungen abspaltet. Am augenscheinlichsten zeigt sich dies bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf Kohlehydrate. Die letzteren können bekanntlich als aus Kohlenstoff und Wasser (daher der Name „Kohlehydrate“) bestehend aufgefasst werden. Wirkt nun konzentrierte Schwefelsäure auf Kohlehydrate ein, so trennt sie das Wasser von dem Kohlenstoff. Man sagt daher, die Kohlehydrate Holz, Zucker, Stärke, Gummi u. s. w. werden von konzentrierter Schwefelsäure verkohlt.

Wird konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser gemischt, so tritt beträchtliche Temperaturerhöhung ein, indem Wasser chemisch gebunden wird. Die stärkste Temperaturerhöhung entspricht der Bildung eines Hydrates  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und findet statt, wenn 100 Th. Schwefelsäure mit 38 Th. Wasser gemischt werden. Die Temperatur eines solchen Gemisches steigt bis auf  $125^{\circ}$ , also über den Siedepunkt des Wassers hinaus.

Würde man nun beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser in der Weise verfahren, dass man das Wasser in die Schwefelsäure gösse, so würde ein Theil des zugesetzten Wassers in Dampfform verwandelt werden, und der Wasserdampf würde die Schwefelsäure zum Theil aus dem Gefäss hinaus-schleudern. Es ist daher beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser stets so zu verfahren, dass man die Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter Umrühren in das Wasser eingiesst. Hat sich erst einmal das erwähnte Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  gebildet, so tritt eine weitere Erhitzung auf Zusatz von Wasser nicht mehr ein.

Das hier für das Mischen von Schwefelsäure mit Wasser Gesagte gilt auch — wegen des niedrigeren Siedepunktes des Weingeistes sogar in noch stärkerem Grade — für das Mischen von Weingeist mit Schwefelsäure.

Ihrem chemischen Charakter nach ist die Schwefelsäure eine zweibasische Säure, und zwar die stärkste unter den Mineralsäuren, da sie in wässriger Lösung<sup>1)</sup> alle übrigen bekannten Säuren aus ihren Salzen abscheidet. Ihre nähere Zusammensetzung wird durch die Formel



zur Anschauung gebracht, welche die Zweibasicität durch das Vorhandensein von 2 Hydroxylgruppen erklärt.

Die Salze der Schwefelsäure heissen Sulfate, und zwar sind zu unterscheiden die primären oder sauren Sulfate, auch Bi- (oder Di-) sulfate genannt, und die sekundären oder neutralen Sulfate, welche auch Sulfate schlechthin heissen. Ihre Formel ist:

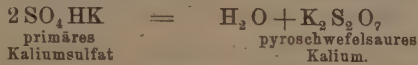
<sup>1)</sup> Bei Glühhitze wird die Schwefelsäure durch einige sonst schwächere Säuren, z. B. Kieselsäure, Borsäure, ausgetrieben.



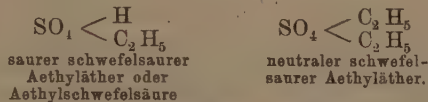
wenn M ein einwerthiges Metallatom bedeutet.

Die sekundären Sulfate sind mit Ausnahme von Calcium-, Strontium-, Baryum- und Bleisulfat in Wasser ziemlich leicht löslich und beim schwachen Glühen beständig. Sie reagiren gegen Lackmusfarbstoff im Allgemeinen neutral; doch giebt es auch sekundäre (neutrale) Sulfate, welche blauen Lackmusfarbstoff röthen, wie z. B. Kupfersulfat und Zinksulfat.

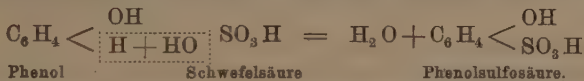
Die primären Sulfate, von denen übrigens nur die der Alkalien gut gekannt sind, reagiren sauer. Diejenigen der Alkalien gehen beim Glühen unter Wasserverlust in pyroschwefelsaure Salze über, z. H.:



Mit Alkoholen bildet die Schwefelsäure auch 2 Reihen von Aethern (Ethern), z. B.:



Auf die Derivate des Benzols wirkt die Schwefelsäure substituierend, indem unter Wasseraustritt die Sulfogruppe  $-\text{SO}_3\text{H}$  in die betreffenden Verbindungen eintritt. So entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol die Phenolsulfosäuren:

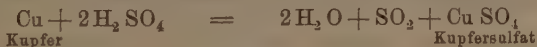


In der organischen Chemie wird die concentrirte Schwefelsäure sehr häufig auf Grund ihrer wasserentziehenden Eigenschaften als Kondensationsmittel angewendet, z. B. bei der Darstellung der Aether aus den Alkoholen.

Oxydirende Eigenschaften hat die Schwefelsäure im Allgemeinen nicht. Sie löst allerdings einige Metalle, z. B. Eisen, Zink. Erfolgt die Auflösung in verdünnter wässriger Lösung und in der Kälte, so geht Wasserstoffentwicklung nebenher:



Einige Metalle, wie Silber, Kupfer, Quecksilber, sind in kalter verdünnter Schwefelsäure unlöslich und nur in concentrirter heisser Schwefelsäure löslich, und in diesem Falle könnte man von einer indirekten Oxydationswirkung der Schwefelsäure sprechen. Der Auflösungsprocess spielt sich alsdann nämlich in der Weise ab, dass ein Theil Schwefelsäure zunächst in Schwefeldioxyd (schweflige Säure), Wasser und Sauerstoff zerlegt wird, dass der in Freiheit gesetzte Sauerstoff das Metall oxydirt und das gebildete Oxyd sich nun in einem anderen Theile der Schwefelsäure löst, z. B.:



Von Reaktionen sind die wichtigsten folgende:

1. Lösungen von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen geben mit Baryumchlorid einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat, der in Säuren und Alkalien unlöslich ist.

2. Lösungen von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen geben mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, der in Natronlauge oder auch in basisch-weinsaurem Ammon löslich ist.

3. Freie Schwefelsäure erkennt man durch Eindampfen der betreffenden Flüssigkeit mit einem Körnchen Zucker auf dem Wasserbade. Bei Gegenwart von Schwefelsäure erfolgt Verkohlung des Zuckers.

4. Unlösliche Sulfate müssen durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium aufgeschossen werden.



## Oxyde und Säuren des Schwefels.

Oxyde	Säuren
	$\text{H}_2\text{SO}_2$ Monothionige oder Hydroschweflige Säure
$\text{SO}_2$ Schwefeldioxyd	$\text{H}_2\text{SO}_3$ Schweflige Säure
$\text{SO}_3$ Schwefeltrioxyd	$\text{H}_2\text{SO}_4$ Schwefelsäure
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Thioschwefelsäure
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ Pyroschwefelsäure
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ Dithionsäure
	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ Trithionsäure
	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ Tetrathionsäure.

**$\text{H}_2\text{SO}_2$  Hydroschweflige Säure** entsteht durch Einwirkung von Zink auf schweflige Säure, wobei der sich bildende Wasserstoff reducirend wirkt:



**$\text{SO}_2$  Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid**, bildet sich durch Verbrennen des Schwefels an der Luft, durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer, Silber, Quecksilber oder Kohle. Stechend riechendes Gas, wirkt reducirend und bleichend.

**$\text{H}_2\text{SO}_3$  Schweflige Säure** ist in freiem Zustande nicht bekannt, wahrscheinlich aber in einer wässrigen Auflösung von Schwefligsäureanhydrid enthalten. Wirkt bleichend und reducirend. So reducirt sie z. B. Chromsäure zu Chromoxyd, Uebermangansäure zu Manganoxydul, bleicht viele Farbstoffe, z. B. diejenigen der Kirschen und Blaubeeren.

**$\text{SO}_3$  Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid**, entsteht durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure, ferner durch Ueberleiten von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über glühenden platinirten Asbest. Farblose Prismen. Löst sich in Wasser zu Schwefelsäure.

**$\text{H}_2\text{SO}_4$  Schwefelsäure**, die hier besprochene Säure.

**$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  Thioschwefelsäure**, Unterschweflige Säure, nur in Form von Salzen bekannt. S. *Natrium thiosulfuricum*.

**$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  Pyroschwefelsäure**, Dischwefelsäure ist in der rauchenden Schwefelsäure enthalten und entsteht durch Vereinigung von Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SO}_3 = \text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ , geht mit Wasser wieder in Schwefelsäure über und unterscheidet sich von der letzteren analytisch nicht.

**$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  Dithionsäure**, in Lösung und in Form von Salzen bekannt; das Mangansalz entsteht durch Einwirkung von Mangansuperoxyd auf schweflige Säure.

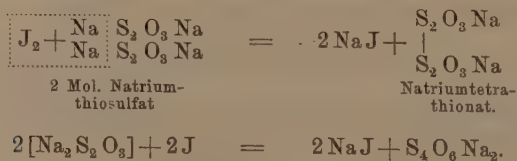


**$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  Trithionsäure**, in Lösung und in Form von Salzen bekannt. Entsteht durch Auflösen von Schwefel in Kaliumdisulfat.



**$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  Tetrathionsäure**, in Lösung und in Form von Salzen bekannt.

Das Natriumtetrathionat entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat.



**Volumgewicht der Schwefelsäure bei 15°**  
nach Lunge und Isler.

Spez. Gewicht	Proc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spez. Gewicht	Proc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spez. Gewicht	Proc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spez. Gewicht	Proc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1,010	1,57	1,260	34,57	1,500	59,70	1,740	80,68
1,020	3,03	1,270	35,71	1,510	60,65	1,750	81,56
1,030	4,49	1,280	36,87	1,520	61,59	1,760	82,44
1,040	5,96	1,290	38,03	1,530	62,53	1,770	83,32
1,050	7,37	1,300	39,19	1,540	63,43	1,780	84,50
1,060	8,77	1,310	40,35	1,550	64,26	1,790	85,70
1,070	10,19	1,320	41,50	1,560	65,08	1,800	86,90
1,080	11,60	1,330	42,66	1,570	65,90	1,810	88,30
1,090	12,99	1,340	43,74	1,580	66,71	1,820	90,05
1,100	14,35	1,350	44,82	1,590	67,59	1,825	91,00
1,110	15,71	1,360	45,88	1,600	68,51	1,830	92,10
1,120	17,01	1,370	46,94	1,610	69,43	1,835	93,43
1,130	18,31	1,380	48,00	1,620	70,32	1,837	94,20
1,140	19,61	1,390	49,06	1,630	71,16	1,839	95,00
1,150	20,91	1,400	50,11	1,640	71,99	1,840	95,60
1,160	22,19	1,410	51,15	1,650	72,82	1,8405	95,95
1,170	23,47	1,420	52,15	1,660	73,64	1,841	97,00
1,180	24,76	1,430	53,11	1,670	74,51	1,8415	97,70
1,190	26,04	1,440	54,07	1,680	75,42	1,8410	98,20
1,200	27,32	1,450	55,03	1,690	76,30	1,8405	98,70
1,210	28,58	1,460	55,97	1,700	77,17	1,8400	99,20
1,220	29,84	1,470	56,90	1,710	78,04	1,8395	99,45
1,230	31,11	1,480	57,83	1,720	78,92	1,8390	99,70
1,240	32,28	1,490	58,74	1,730	79,80	1,8385	99,95
1,250	33,48						

**Prüfung.**<sup>1)</sup> Dieselbe erstreckt sich auf die Ermittlung der Farb- und Geruchlosigkeit, der völligen Flüchtigkeit und des spez. Gewichtes. Von Verunreinigungen wird geprüft auf Arsen, Bleisulfat, schweflige bez. salpetrige Säure, Metalle, Chlor, Salpetersäure und Selen.

1) Schwefelsäure sei farblos, geruchlos und beim Erhitzen völlig flüchtig. Diese Probe nimmt man am zweckmässigsten vor durch Verdampfen von etwa 5 ccm Schwefelsäure in einer blanken Platinschale über einer kleinen, regulirbaren Flamme, unter gut wirkendem Abzuge. Die Schwefelsäure giebt anfangs nur etwas Wasser ab, dann aber siedet sie und verwandelt sich in einen schweren, die Athmungsorgane belästigenden Dampf. Der Schaleninhalt färbt sich auch bei der reinsten Schwefelsäure durch Verkohlen des hineinfallenden Staubes dunkel; diese Färbung verschwindet aber zugleich mit der Schwefelsäure, und die Platinschale erscheint blank. Ein glühbeständiger Rückstand würde von Bleisulfat, Arsensäure und dergl. herrühren können, auf deren Anwesenheit zum Theil in späteren Prüfungen Rücksicht genommen wird.

2) Auf Arsen wird mittels der Bettendorfschen Methode geprüft. Man mischt 1 Volum Schwefelsäure mit 2 Volumen Wasser, lässt erkalten und fügt nun 1 ccm dieser verdünnten Säure zu 3 ccm Zinnchlorürlösung (s. Reagentien). Im Verlaufe von einer Stunde darf sich alsdann weder eine (von Ausscheidung von metallischem Arsen herrührende) braune Färbung, noch viel weniger ein brauner Niederschlag zeigen. Vergl. über diese Prüfung unter *Acidum hydrochloricum*.

3) Schwefelsäure darf, mit 5 Raumtheilen Weingeist vorsichtig verdünnt, auch nach längerer Zeit nicht getrübt werden. Die Vorsicht, welche das Arznei-

<sup>1)</sup> Man beachte, dass die Mehrzahl der Prüfungen in der vorher verdünnten Säure auszuführen sind.

buch bei dem Vermischen mit Alkohol empfiehlt, besteht darin, dass man 1 Volum (10 ccm) Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren zu 5 Volum (50 ccm) Weingeist zusetzt. Es darf nicht etwa umgekehrt verfahren, d. h. der Weingeist zu der Schwefelsäure gegossen werden. In dieser Mischung darf sich auch nach längerer Zeit ein weisser Bodensatz, der aus Bleisulfat bestehen würde, nicht bilden. Bleisulfat nämlich ist in concentrirter Schwefelsäure nicht unbeträchtlich löslich. Unlöslich dagegen ist es in Alkohol, in schwefelsäurehaltigem Alkohol und in verdünnter wässriger Schwefelsäure. Dagegen ist es in reinem Wasser wieder nicht unbeträchtlich löslich. — Die beim Vermischen von Alkohol mit Schwefelsäure sich regelmässig einstellende Entwicklung von Luftbläschen verwechsle man nicht mit einer Trübung durch Bleisulfat. In reiner Schwefelsäure wird sich auch durch den Weingeistzusatz nicht sofort Bleisulfat ausscheiden; daher mache man die endgültige Beobachtung nach 6—12 Stunden der Ruhe. Dass ein entstandener weisser Niederschlag auch wirklich Bleisulfat ist, erkennt man daran, dass derselbe nach dem Abgiessen oder Abfiltriren der überstehenden Flüssigkeit sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser dunkel färbt, und ferner, dass er in basisch weinsaurem Ammon löslich ist.

4) Man giesst zu 10 ccm Wasser 2 ccm Schwefelsäure und versetzt 10 ccm der erkalteten Mischung mit 3—4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung; die letztere darf nicht sofort entfärbt werden. Eine sofort stattfindende Entfärbung würde auf Verunreinigung durch schweflige oder salpetrige Säure hinweisen.

5) Man mische 20 ccm Wasser mit 1 ccm Schwefelsäure und theile die Mischung in zwei annähernd gleiche Theile. Zu der einen Hälfte setze man 15 ccm Schwefelwasserstoffwasser. Eine dunkle Färbung, welche am besten über einer weissen Unterlage zu beobachten ist, würde Schwermetalle namentlich Kupfer oder Blei anzeigen. Zu der anderen Hälfte füge man etwas Silbernitratlösung. Eine entstehende weisse Trübung von Silberchlorid würde Anwesenheit von Salzsäure verrathen.

6) Zur Prüfung auf Säuren des Stickstoffs, Salpetersäure und salpetrige Säure, bringt man in ein Probirglas 1 ccm Ferrosulfatlösung (siehe Reagentien) und lässt mit Hülfe einer engen Pipette, die bis an den Boden des Glases eingesenkt wird, etwa 2 ccm der concentrirten Schwefelsäure zufließen. Ein an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten auftretender dunkler Ring würde Salpetersäure oder salpetrige Säure anzeigen. Vergl. über diese Reaktion unter Salpetersäure S. 133.

7) Werden 2 ccm der concentrirten Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, in welchen ein Körnchen Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 = \text{Natrium sulfurosum}$ ) gelöst worden ist, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch, nach dem vorsichtigen Mischen beim Erwärmen, eine roth gefärbte Ausscheidung entstehen. Das Eintreten dieser Reaktion würde die Anwesenheit von seleniger Säure  $\text{SeO}_3\text{H}_2$  oder Selensäure  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  anzeigen. Die selenige Säure nämlich wird durch schweflige Säure zu rothem, elementarem Selen



reducirt. Unter den angegebenen Bedingungen sollen sich noch  $\frac{1}{4}$  mgr seleniger Säure nachweisen lassen. Die Reduktion der selenigen Säure erfolgt schon in der Kälte, diejenige der Selensäure  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  erst nach dem Erhitzen mit Salzsäure.

Eine maassanalytische Gehaltsbestimmung ist für die Schwefelsäure nicht vorgesehen, übrigens auch überflüssig, da die Bestimmung des spez. Gewichtes bei einer Säure, welche den gestellten Forderungen entspricht, vollständig genügend ist.

Sollte einmal Schwefelsäure durch Wasseranziehung ein niedrigeres spez. Gewicht angenommen haben, als das Arzneibuch zulässt, so versuche man nicht



erst, durch Eindampfen in einer Porzellanschale das spez. Gewicht zu erhöhen. Die Schwefelsäure nimmt dabei mehr Wasser auf, als sie abgibt, ausserdem aber färbt sie sich in kurzer Zeit durch Hineinfallen von Staub dunkel. Man kann sich aber dadurch helfen, dass man entweder etwas Schwefelsäureanhydrid in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, oder dadurch, dass man das Abdampfen in einer vorher mit Schwefelsäure wohl gereinigten Retorte vornimmt.

**Aufbewahrung.** Die reine Schwefelsäure ist vorsichtig aufzubewahren. Die Aufbewahrungsgefässe sind Glasflaschen mit gutschliessenden Glasstopfen, und ist es zweckmässig, den Hals der Flasche mit der reinen Säure durch Ueberdecken mit einer Glasglocke von der Atmosphäre abzuschliessen, denn die Säure ist nicht nur äusserst hygroskopisch, sie zieht auch begierig das in der Luft befindliche Ammoniak an. Der weissliche Salzbesatz, den man oft an dem Flaschenrande antrifft, ist nichts weiter als Ammoniumsulfat. Beim Ausgiessen der Säure aus dem Standgefäss beachte man die Vorsicht, zuvor die Flasche so zu neigen, dass die Tropfen dünner Säure, welche sich durch Wasseranziehung aus dem beim früheren Ausgiessen der Säure auf dem Flaschenrande hängen gebliebenen Tropfen gebildet haben, abfliessen. Damit verhütet man ein Betropfen der Kleider oder des Receptirtisches und auch das Zurückfliessen der dünnen Säure in die concentrirte.

Dass die Säure vor hineinfallendem Staube oder vor Berührung mit organischen Stoffen zu bewahren ist, beachte man, denn sie verkohlt die meisten organischen Stoffe und färbt sich dadurch dunkel.

Hatte man reine Schwefelsäure im Ballon bezogen, so empfiehlt es sich, den Inhalt desselben alsbald in Flaschen von etwa 5 Litern Fassungsvermögen abzuziehen.

Brandwunden, durch Schwefelsäure erzeugt, sollen nach der Abspülung mit Wasser durch Aufstreichen eines Linimentes von Kalkwasser und Leinöl besonders gut heilen.

**Anwendung.** Die reine Schwefelsäure ist für den medicinischen innerlichen und äusserlichen Gebrauch bestimmt, wird aber dazu, ausser als Aetzmittel, niemals in concentrirter Form, immer nur in Verdünnung als *Acidum sulfuricum dilutum* oder als *Mixtura sulfurica acida*, verordnet. In der Pharmacie gebraucht man sie zur Darstellung anderer Arzneimittel und besonders als Reagens. Man vergleiche auch unter *Acidum sulfuricum dilutum*. Wenn der Arzt in einer Mischung für den innerlichen Gebrauch nur *Acidum sulfuricum* verschreiben sollte, so ist stets *dilutum* zu nehmen oder besser Anfrage zu halten.

Eine äusserliche Anwendung findet diese Säure als Aetzmittel, für sich oder mit einem Pulver zu einer Pasta angerührt, z. B. mit *Carbo pulv.* Unverdünnt darf sie nur in einem Glase mit Glasstopfen abgegeben werden.

## Acidum sulfuricum crudum.

**Rohe Schwefelsäure.** Englische Schwefelsäure. Vitriolöl im Kleinhandel. *Acidum monothionicum* s. *sulfuricum Anglicum*. *Oleum Vitrioli*. *Acide sulfurique anglais*.  
Huile de vitriol. Esprit de vitriol. Vitriolic acid. Oil of vitriol.

Klare, farblose bis bräunliche Flüssigkeit von ölartiger Beschaffenheit, in 100 Theilen mindestens 91 Theile Schwefelsäure enthaltend. Spez. Gewicht nicht unter 1,830.

Vorsichtig aufzubewahren.

Die Darstellung der rohen Schwefelsäure erfolgt im Fabrikbetriebe. Die sich mit damit befassenden Etablissements heissen „Schwefelsäurefabriken“ und stehen neuerdings in der Regel mit anderen Betrieben, z. B. mit Sodafabriken, Zinkhütten etc. in Verbindung. Während früher die Schwefelsäure ausschliesslich durch Verbrennen von sizilianischem Schwefel erzeugt wurde, zieht man gegenwärtig zur Schwefelsäurefabrikation in sehr ausgiebiger Weise natürlich vorkommende Sulfide: Eisenkiese (Pyrite), Zinkblende, ferner Gasreinigungsmassen und Sodarückstände heran.

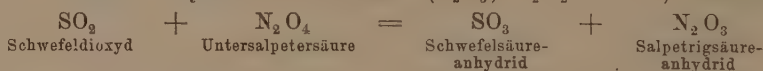
Die **Fabrikation** der Schwefelsäure beruht praktisch auf folgenden Grundgedanken: Das auf irgend eine Weise erzeugte Schwefeldioxyd (d. i. Schwefligsäureanhydrid)  $\text{SO}_2$  soll durch den Sauerstoff der Luft in Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) und bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwandelt werden. Der Luftsauerstoff allein würde diese Verwandlung nur in sehr unvollständigem Maasse und in sehr langer Zeit bewirken, daher wendet man ein Zwischenglied an, welches geeignet ist, diese Oxydation in sehr viel schnellerer Weise zu vermitteln und dabei doch in der Weise, dass in letzter Instanz der Luftsauerstoff es ist, welcher die Oxydation bewirkt. Dieses Zwischenglied ist die Salpetersäure.

Es existiren bekanntlich folgende Oxyde des Stickstoffs, denen wir hier den Stickstoff selbst und das Ammoniak anreihen wollen:

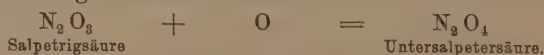
$\text{NH}_3$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$[\text{N}_2\text{O}_4]^1)$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$[\text{N}_2\text{O}_4]^2)$	$\text{N}_2\text{O}_5$
Ammoniak	Stickstoff	Stickoxydul	Stickoxyd	Salpetrigsäure-Anhydrid	Untersalpetersäure	Salpetersäure-Anhydrid
sind gegen Luft indifferent			bilden mit Luft gemischt $\text{N}_2\text{O}_4$			

Von diesen Oxyden des Stickstoffs ist nun ausser der Salpetersäure die beim Erhitzen von concentr. Salpetersäure stets auftretende Untersalpetersäure  $\text{N}_2\text{O}_4^3)$  oder richtiger das Stickstoffdioxyd  $\text{NO}_2$  dasjenige, welches in erster Linie bei der Schwefelsäurebildung betheiligt ist.

Treffen Schwefligsäureanhydrid und Untersalpetersäure unter geeigneten Bedingungen zusammen, so wird nach der früheren Annahme — das Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäureanhydrid oxydirt, während die Untersalpetersäure zu niederen Oxyden des Stickstoffs ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$  u. s. w.) reducirt wird:



Ging nun die Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}_4$  nur bis zur Bildung von  $\text{N}_2\text{O}_2$ , so kann dieses durch Zutritt von Luftsauerstoff wieder höher, zu  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , oxydirt werden, so dass nun das regenerirte  $\text{N}_2\text{O}_4$  wieder im Stande ist, oxydirend auf die schweflige Säure zu wirken:



Wie man sieht, spielt die Salpetersäure, bez. die Untersalpetersäure lediglich die Rolle des Ueberträgers von Luftsauerstoff auf die schweflige Säure.

Da nun die atmosphärische Luft nur etwa 20 Proc. Sauerstoff enthält, so sind recht erhebliche Volumina Luft nöthig, um die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu bewirken. Das ist weiter ein Grund dafür, dass die Räume, in denen diese Reaktionen vor sich gehen sollen, recht grosse sein müssen. Diese Forderung hat zu der Einrichtung der sogen. Bleikammern geführt, d. h. Räumen, welche von Bleiplatten begrenzt und aussen mit einem Holzgerüst umkleidet sind.

<sup>1)</sup>  $\text{N}_2\text{O}_2$  ist als solches nicht bekannt und tritt stets nur als  $\text{NO}$  auf;  $\text{N}_2\text{O}_2 = 2\text{NO}$ .

<sup>2)</sup>  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissociirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in  $2\text{NO}_2$ .

<sup>3)</sup> Stickoxyd und Untersalpetersäure sind absichtlich hier mit den verdoppelten Formeln geschrieben, da sich dann die sonst schwer zu behaltende Reihe der Stickstoffoxyde leicht behält:  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

In der folgenden Abbildung ist der Durchschnitt eines Systems von Bleikammern, worin die vorstehenden Prozesse stattfinden, dargestellt. Die Grösse der Kammern hängt von dem Umfange der Fabrikation der Schwefelsäure ab. Je 20 kg Schwefel, welche innerhalb 24 Stunden zur Verbrennung gelangen, erfordern einen Kammerraum von mindestens 1000 Kubikfuss oder ca. 31 cbm. Bei Anwendung von Schwefelkiesen, bei denen das Metall auch noch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und in Oxyd übergeht, die Menge des Stickstoffs aus der Luft sich also noch mehr häuft und den Ballast nutzloser Gase in den Kammern vermehrt, muss der Kammerraum um vieles grösser sein. Während 1 kg Schwefel 5280 l Luft (mit 4223 l Stickstoff) erfordert, hat dieselbe Menge Schwefel in Form von Eisenkies (Pyrit  $\text{Fe S}_2$ ) 6600 l (in der Praxis über 8000 l) Luft (mit 5277 l Stickstoff) nöthig.

In allen Fällen sind in einer Schwefelsäurefabrik mehrere untereinander verbundene Bleikammern vorhanden, in der Regel drei, von denen alsdann die mittlere einen grösseren Rauminhalt hat wie die beiden endständigen. Wir wollen die Fabrikation zunächst in den einfachsten Grundzügen kennen lernen.

In beistehender Durchschnittszeichnung ist *a* der Schwefelofen, dessen Boden eine Eisenplatte ist, auf welcher der Schwefel durch den Sauerstoff der zuströmenden Luft zu Schwefelgas verbrannt wird. Dieses tritt durch das eiserne Rohr *b* in die Kammer *c* ein, durchmischt sich hier gehörig mit Luft und gelangt in der Richtung der gezeichneten Pfeile dem Luftzuge folgend nach der Kammer *d*, in welcher sich mehrere staffelförmige Gestelle (*z*) aus Steinzeug befinden, auf welche aus dem Gefäß *y* Salpeter-

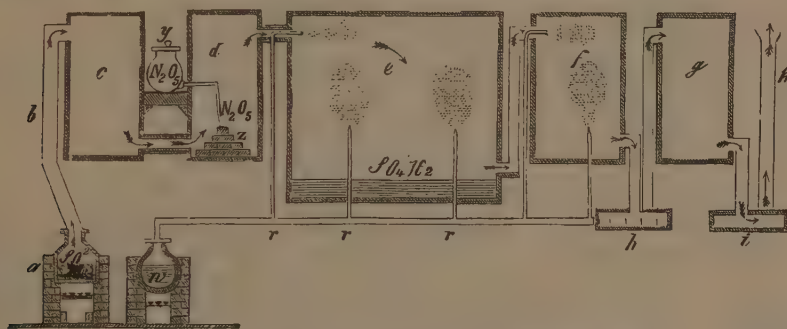


Fig. 37. Schematische Zeichnung eines Bleikammersystems.

säure niedertropft und sich ausbreitet, dem Schwefligsäuregas eine grosse Berührungsfläche darbietend. Es entstehen Schwefelsäure und Untersalpetersäureanhydrid, welches letztere in die grosse Kammer *e* übertretend durch den einströmenden Wasserdampf, welcher in dem Dampfkessel *v* erzeugt wird, in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt und nun mit dem Schwefligsäureanhydrid wiederum den Cyklus von Zersetzungen und Verbindungen durchläuft, aus welchen Schwefelsäure hervorgeht. Die gebildete Schwefelsäure verdichtet sich mit den Wasserdämpfen und sammelt sich am Boden der Bleikammer. Schwefligsäuregas und Stickoxydgas, welche dem Process in der Kammer *e* entgehen, finden in den folgenden Kammern Gelegenheit, aufeinander einzuwirken und werden dazu noch mehr angeregt, indem sie aus der Kammer *f* durch das mit Abtheilungen versehene Reservoir *h* strömend nach der Kammer *g* übertreten, aus welcher die Gase die Abtheilungen des zweiten Reservoirs *i* durchstreichend in den Cylinder *k* übergehen, um hier in die Luft zu entweichen. Dieser Cylinder *k* ist mit Koks, welcher mit Schwefelsäure getränkt ist, gefüllt, wodurch das den Gasen beigemischte Untersalpetersäureanhydrid und Stickoxyd resorbiert und wiederum für die Verwendung in den Kammern nutzbar gemacht werden. Stickstoff als Rest der von Sauerstoff befreiten Luft entweicht mit nur Spuren Untersalpetersäureanhydrid. Bei Mangel oder ungenügendem Zufluss der atmosphärischen Luft findet in den Kammern eine theilweise Reduktion des Stickoxyds zu Stickstoffoxydulgas, ( $N_2O$ ) statt, welches für die Schwefelsäurefabrikation verloren ist und mit dem Stickstoff entweicht, also einen Verlust bedeutet. Strömt während des Oxydationsprocesses nicht genügend Wasserdampf in



die Bleikammern, so entstehen die sogenannten Bleikammerkrystalle, von der Formel  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , hygroskopische Krystalle, welche mit Wasser in Schwefelsäure und Stickoxyd zerfallen.

Gegenwärtig wird die im Betriebe nöthige Salpetersäure durch Erhitzen von Natronsalpeter mit Schwefelsäure erzeugt und sofort verbraucht.

Seit 1871 hat die Schwefelsäurefabrikation wesentliche Verbesserungen erfahren durch die Einführung des Glover-Thurmes und des Gay-Lussac-Thurmes. Eine solche moderne Schwefelsäurefabrik soll die nachstehende Figur veranschaulichen:

In den Oefen  $A$ ,  $A'$  und  $A''$  (dem Brenner) wird schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel oder Kiesen erzeugt, die dabei erzeugte Hitze zugleich benutzt, um aus einem Gemisch von Natronsalpeter und Schwefelsäure, welches in Tiegeln in die Feuerung eingesetzt wird, Salpetersäure und Untersalpetersäure zu erzeugen. Das Dampfgemenge, aus schwefliger Säure, Salpetersäure, Untersalpetersäure und Luft bestehend, wird nun in Flugstaubkammern etwas abgekühlt und tritt dann von unten in den mit Blei ausgekleideten, mit Koks gefüllten Glover-Thurm  $B$  ein, in welchem von oben durch den Vertheilapparat  $a$  Schwefelsäure niederrieselt, welche Untersalpeter-

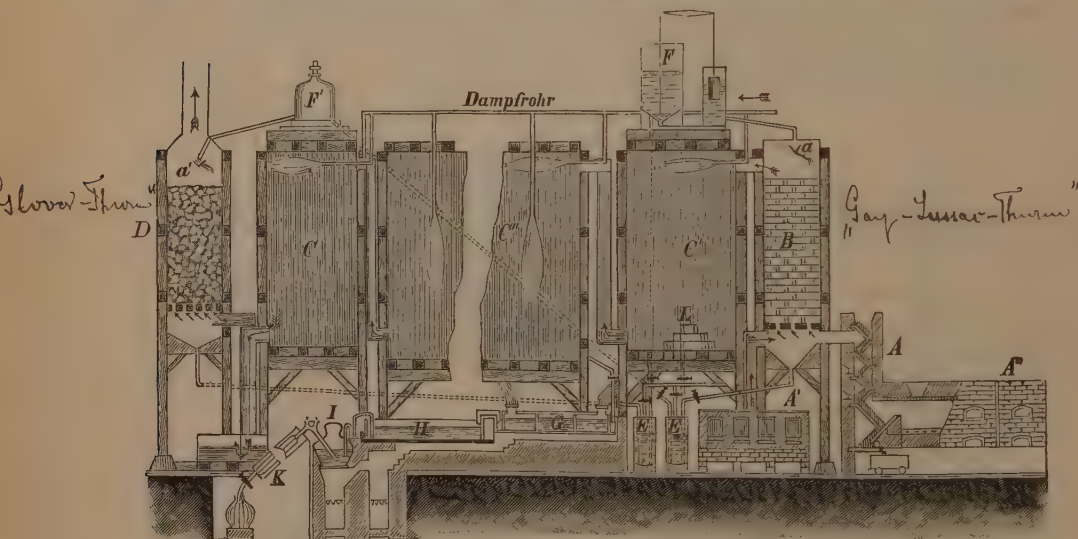


Fig. 38. Bleikammersystem mit Gay-Lussac und Glover-Thurm

säure ( $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{NO}_2$ ) und Salpetersäure enthält und „Nitrose Säure“ genannt wird. Bei der Berührung mit dem noch heißen Dampfgemisch giebt diese Schwefelsäure die in ihr enthaltenen Oxyde bez. Säuren des Stickstoffs ab, welche nun mit dem Gasgemisch in die Bleikammern  $C'$ ,  $C''$  und  $C$  eintreten, die durch Rohre mit einander in Verbindung stehen und von denen die mittlere Kammer  $C''$  verkürzt wiedergegeben ist. Durch das Röhrensystem (Dampfrohr) wird der zur Bildung von Schwefelsäure nothwendige Wasserdampf in die Kammern eingeblasen, zugleich eine Mischung der Gase erreicht. In den Kammern geht nun die Bildung der Schwefelsäure vor sich. Die in der letzten Kammer  $C$  befindlichen Gase bestehen hauptsächlich aus Luftstickstoff, Untersalpetersäure, Stickoxyd und wenig Schwefligsäureanhydrid. Man führt sie durch ein weites Rohr, welches ein Fenster zum Beobachten der Farbe der Dämpfe hat, nach einem Reservoir über, wo die letzten Antheile der Schwefelsäure niedergeschlagen werden, von da nach dem Gay-Lussac-Thurm  $D$ . In diesem fließt concentrirte Schwefelsäure durch den Vertheilapparat  $a'$  von oben nach unten über Koks-schichten und nimmt von den entweichenden Gasen alle salpetrige Säure und Untersalpetersäure (nicht das Stickoxyd) auf, sich mit diesen zu Nitrosylschwefelsäure  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$  (= Nitrose Säure) vereinigend.

Die mit den Säuren bez. den Oxyden des Stickstoffs gesättigte Schwefelsäure (Nitrose Säure) fließt durch die Leitung in ein Gefäß *E* und wird von dort durch den Montejus (sprich Mont-jü) in ein Gefäß *F* und von da wieder in den Glover-Thurm *B* gedrückt, wo sie ihre Stickstoffverbindungen bei der hohen Temperatur, welcher sie durch das gegenströmende Gasgemisch ausgesetzt ist, wieder abgiebt. Zugleich aber wird die im Gay-Lussac-Thurm verdünnte Säure hier so weit concentrirt, dass sie wieder Stickstoffverbindungen aufzunehmen im Stande ist; die aus dem Glover-Thurm nach *E* abfließende, von Stickoxyden befreite Säure wird daher durch einen Druckapparat nach dem Gefäß *F'* und von da wieder in den Gay-Lussac-Thurm *D* eingeführt, ein Wechselspiel, welches sich stets von Neuem wiederholt. Die in den Bleikammern gebildete Säure wird Kammerensäure genannt und wird, gleichgültig, ob mit oder ohne Glover- und Gay-Lussac-Thurm gearbeitet wurde, wie folgt weiter verarbeitet, wenn sie nicht etwa direkt als Kammerensäure verbraucht oder verschickt wird.

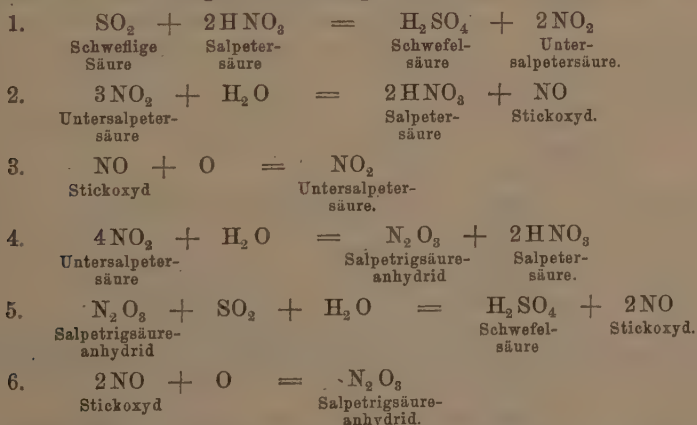
Die in den Bleikammern angesammelte Schwefelsäure, die sogenannte Kammerensäure, hat ungefähr ein spez. Gewicht von 1,55 und enthält 60—64 Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man dampft sie zuerst in Bleipfannen *G*, *H* bis auf ein spez. Gewicht von höchstens 1,75 ab (Pfannensäure), führt sie dann in eine Platinblase *J* über und erhitzt sie hier bis über  $300^\circ$ , wo eine dünne Schwefelsäure übergeht, die man in die Bleikammern zurückbringt. Hat die Siedetemperatur die Höhe von  $300\text{--}320^\circ$  erreicht, so beginnt auch Schwefelsäure von 1,840 spez. Gewicht überzudestilliren und die Säure in der Platinblase hat die gehörige Konzentration erreicht. Mittels eines Heberrohrs aus Platin, welches durch ein Kühlrohr *K* geht, hebt man die Säure aus der Blase in gläserne Ballons, in welchen sie als Englische Schwefelsäure von ungefähr 1,830 spez. Gewicht in den Handel kommt.

Die Schwefelsäure greift das Blei erst dann an, wenn ihre Konzentration ein spez. Gewicht von 1,750 oder  $62^\circ$  Bé. erreicht hat. Daher wird die Säure in Bleigefäßen nur soweit erhitzt oder concentrirt, bis sie ein spez. Gewicht von höchstens 1,700—1,720 erlangt hat.

Einige Fabriken liefern eine arsenfreie rohe Schwefelsäure und bereiten diese entweder aus Sizilianischem Schwefel oder arsenfreien Kiesen. Zur Reinigung etwa vorhandener Arsenverbindungen wird die Kammerensäure entweder mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Natriumthiosulfat behandelt, s. S. 170.

**Theorie der Schwefelsäurebildung.** Die in den Bleikammern sich abspielenden Vorgänge sind keineswegs hinreichend genau erforscht.

Man weiss, dass die Salpetersäure und andern Oxyde des Stickstoffs bei Gegenwart von Wasser die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiren und dass die reducirten Stickoxyde durch Zufuhr von Luftsauerstoff wieder höher oxydirt werden. Diese Thatsachen lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



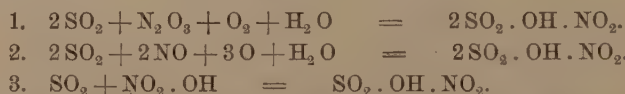
Diese Gleichungen zeigen das Entstehen der niedrigen Oxydationsstufen des Stickstoffes bei dem Zusammenwirken von schwefliger Säure, Salpetersäure und Wasserdampf, sie zeigen ferner, wie diese niederen Oxyde des Stickstoffes durch Zufuhr von Sauerstoff wieder in sauerstoffreichere Verbindungen übergehen.

Wichtig ist nun, im Gedächtniss zu behalten, dass lediglich Stickoxyd und Salpetrigsäureanhydrid sich mit Sauerstoff direkt höher zu oxydiren vermögen, dass dagegen Stickoxydul und Stickstoff gegen Sauerstoff indifferent sind. Der Fabrikant hat daher den Process so zu leiten, dass die Reduktion der Salpetersäure nicht bis zu Stickoxydul und Stickstoff erfolgt, denn die soweit reduzierten Mengen Salpetersäure wären für den Betrieb verloren. Er erzielt dies u. a. dadurch, dass er es vermeidet, einen allzugrossen Ueberschuss von schwefliger Säure in den Kammern zu haben und dass er dafür sorgt, dass immer genügend Wasserdampf und Luft vorhanden ist.

Theoretisch würde eine gegebene Menge Salpetersäure hinreichen, um eine unbegrenzte Menge Schwefligsäuregas in Schwefelsäure umzuwandeln. In der Praxis sind kleine Verluste nicht zu vermeiden, daher müssen kleine Mengen Salpetersäure dem Betrieb regelmässig als Ersatz zugeführt werden.

Geben die angestellten Betrachtungen darüber Aufschluss, was in den Betrieb eingeführt wird und was aus demselben herauskommt, so sind die näheren, in den Schwefelsäurekammern sich abspielenden Vorgänge noch nicht mit hinreichender Sicherheit aufgeklärt. Zwei Anschauungen sind es neuerdings, welche über diese Punkte Aufklärung zu schaffen versucht haben.

1) Nach Lunge ist das Hauptagens in den Bleikammern des Salpetrigsäureanhydrid  $N_2O_3$ . Dasselbe verbindet sich nach ihm mit schwefliger Säure zu Nitrosylschwefelsäure  $SO_2 \cdot OH \cdot NO_2$ , eine Verbindung, welche auch Stickoxyd und Salpetersäure mit schwefliger Säure bilden.



Die gebildete Nitrosylschwefelsäure aber soll später durch Einwirkung von Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure zerfallen:



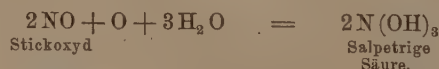
2) Raschig nimmt gleichfalls einen Kondensationsvorgang an; nach ihm aber wirken die Hydrate aufeinander ein, und zwar bildet sich aus schwefliger Säure und salpetriger Säure zunächst Dihydroxylaminsulfosäure:



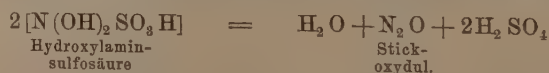
welche durch die weitere Einwirkung von salpetriger Säure unter Bildung von Schwefelsäure zerfällt:



Das entstandene Stickoxyd wird durch Sauerstoff und Wasser wieder zu salpetriger Säure regenerirt:



Ein Verlust von Stickstoffverbindungen tritt nach R. ein, wenn Dihydroxylaminsulfosäure bei Mangel an salpetriger Säure intramolekular zerfällt. Es bilden sich alsdann aus ihr Stickoxydul, Schwefelsäure und Wasser:



von denen natürlich Stickoxydul für den Betrieb verloren ist. (Vergl. Ber. Deutsch. chem. Gesellsch. 1888. 21. 67. Pharm. Ztg. 1889. 193 u. 205.)



**Eigenschaften.** Die rohe oder Englische Schwefelsäure ist eine geruch- und farblose, bisweilen durch Verkohlen organischer Stoffe etwas bräunlich gefärbte, klare, nicht rauchende, wie Oel fließende Flüssigkeit von 1,830 bis 1,833 spez. Gewicht oder mit einem Gehalt von 91—93 Proc. Schwefelsäure. Sie ist sehr hygroskopisch und wirkt verkohlend auf viele organische Substanzen, indem sie diesen die Elemente des Wassers entzieht. Beim Vermischen mit einem gleichen Volumen Wasser erhitzt sie sich auf etwa 100° C. Beim Erhitzen verdampft zuerst Wasser, dann eine verdünnte Schwefelsäure, und wenn die Temperatur bis auf 327° gestiegen ist, destillirt nahezu reines Schwefelsäurehydrat. Im Uebrigen hat die rohe Säure natürlich alle Eigenschaften der reinen Säure, wenn wir von der geringeren Reinheit absehen.

**Verunreinigung** der Englischen Schwefelsäure. Die Verunreinigungen einer Englischen Schwefelsäure können sein: Arsenigsäure, Arsensäure (circa 0,1 Proc.), Schwefligsäure, Antimonoxyd, Selen, Thalliumoxyd, Quecksilberoxyd (sämmtlich aus dem Schwefel oder den Schwefelkiesen, woraus die Schwefelsäure dargestellt ist, herstammend); Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde, Alkalien, Ammon (letzteres aus dem Wasser herrührend, welches zur Verdichtung der Säure bei der Fabrikation benutzt wurde); Salpetersäure, Untersalpetersäure, Salpetrigsäure, Salzsäure (aus der unreinen Salpetersäure herrührend); endlich Bleisulfat (von den Bleikammern und den Bleifannen, in welchen die Konzentration der Säure stattfindet, herührend). Mit Mangansulfat, aus der Chlorgasbereitung herstammend, ferner soll man mit Glaubersalz und Bittersalz bisweilen das spez. Gewicht einer zu leichten Schwefelsäure vermehren. Die glühbeständigen Verunreinigungen einer guten Englischen Schwefelsäure sollen nicht über 0,15 Proc. hinausgehen.

Das Arzneibuch macht bezüglich der Reinheit Angaben nicht. Die rohe Schwefelsäure für den pharmaceutischen Gebrauch genügt, wenn das spez. Gewicht nicht unter 1,830 hinabgeht, was einem Mindestgehalt von 91 Proc. Schwefelsäure,  $H_2SO_4$  entspricht.

Sollte einmal eine Prüfung der rohen Schwefelsäure nöthig werden, so würde dieselbe in nachstehender Weise auszuführen sein:

1) Das spez. Gewicht wird mit Hülfe eines Aräometers oder einer Mohr-Westphal'schen Wage festgestellt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass eine ursprünglich probemässige Säure durch Anziehen von Wasser aus der Luft binnen kurzer Zeit etwas leichter geworden sein kann, so dass ihr spez. Gewicht vielleicht von 1,830 auf 1,829 heruntergeht.

2) Man verdampfe in einem Platinschälchen unter gut wirkendem Abzuge 10 g der Säure und bestimme den glühbeständigen Rückstand. Derselbe sollte nicht mehr als 0,1—0,2 Proc. betragen und besteht übrigens zumeist aus Bleisulfat.

3) Auf Arsen prüfe man mittels Zinnchlorür wie unter *Acidum sulfuricum* angegeben.

Trotzdem es das Arzneibuch nicht verlangt, so mache der Apotheker sich zur Pflicht, nur arsenfreie Schwefelsäure zu beziehen und vorrätzig zu halten. Es ist der Technik möglich, arsenfreie Schwefelsäure entweder aus arsenfreien Kiesen herzustellen oder arsenhaltige Schwefelsäure von ihrem Arsengehalte zu befreien. Warum stellte man also nicht die bestimmte Forderung, die Schwefelsäure solle arsenfrei sein? Und wenn man das nicht wollte, so war es zweckmässiger, den ganzen Artikel zu streichen; rohe Schwefelsäure würde trotzdem in jeder Apotheke zu finden gewesen sein.

**Aufbewahrung.** Die rohe, Englische Schwefelsäure, vom Publikum auch Vitriolöl genannt, gehört zu den starkwirkenden Stoffen und ist daher vorsichtig aufzubewahren. Was über die Aufbewahrung von *Acidum sulfuricum* (S. 179) gesagt ist, gilt auch von der rohen Schwefelsäure. Beim Einfassen und Umgießen hüte man sich vor dem Bespritzen mit der Säure und halte mindestens

das Gesicht möglichst abseits. Sollte die Säure in Ballons (in Körben stehend) beschafft werden, so muss die Hantirung mit diesen stets von 2 Personen geschehen. Sehr zweckmässig ist es, die Ballons in sog. Ballonhalter einzusetzen, welche beistehende Figur veranschaulicht und welche bei grösserem Bedarf überhaupt für alle in Ballons anzuschaffenden Flüssigkeiten sich empfehlen.

Zu erwähnen ist, daran festzuhalten, die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten, in Körben stehenden Glasballons nie von Arbeitern auf dem Rücken tragen und transportiren zu lassen. An je einem Korbe sollen zwei Arbeiter anfassen. Es sind viele Fälle bekannt geworden, dass der Bauch des Ballons beim Tragen auf dem Rücken eingedrückt und die Arbeiter lebensgefährlich beschädigt wurden.

Da sich die Schwefelsäure in der Wärme stark ausdehnt, so sind die Stopfen sofort zu lockern, wenn die Gefässe in kälterer Jahreszeit von irgend einem kälteren Orte, z. B. aus dem Waggon der Eisenbahn in einen warmen Raum (Keller, Laboratorium) gebracht werden. Da die Fabrikanten und Drogisten auf diese Ausdehnung durch Wärme selten Rücksicht nehmen, sie die Gefässe gewöhnlich total füllen, so ist das Platzen dieser Gefässe eben nichts Seltenes. Die in kalter Temperatur im Frühjahr total gefüllten und dicht geschlossenen Ballons stehen eine Zeit in der Fabrik und kommen im Sommer zur Versendung z. B. in offenen Waggons, der brennenden Sonne ausgesetzt. Sind die Ballons nicht dickwandig, so ist ein Zerspringen die nothwendige Folge. Derjenige, welcher die Ballons füllte und dicht verschloss, wäre als der schuldige Theil eines etwaigen Unfalles heranzuziehen.

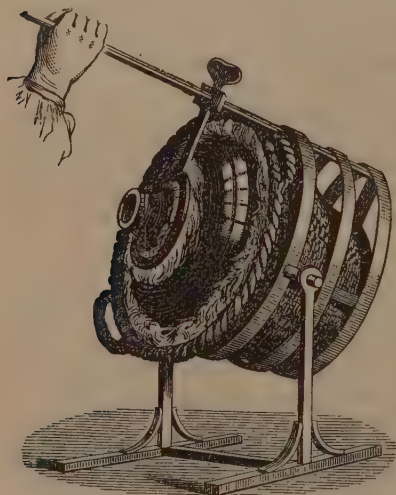


Fig. 39. Ballonhalter im Gebrauch.

In Bleigefässen darf concentrirte Schwefelsäure nicht aufbewahrt oder verschickt werden, denn nach James Napier wird das Blei bei gewöhnlicher Temperatur von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff angegriffen und zwar in solchem Maasse, dass eine Verschickung dieser Säure in dicht geschlossenen Bleigefässen gefährlich ist, indem zuerst die Gefässe aufgetrieben und dann zersprengt werden.

Durch Schwefelsäure verursachte Brandwunden werden nach dem Abspülen mit Wasser mit einem Breie aus Magnesia (gebrannter oder kohlensauer) und Wasser bedeckt oder mit Kalkliniment behandelt.

**Anwendung und Abgabe.** Die englische oder rohe Schwefelsäure erfordert bezüglich ihrer Anwendung und besonders auch der Abgabe an das Publikum die grösste Vorsicht, denn sie ist diejenige Substanz, mit welcher sich Jahr aus Jahr ein, mit oder ohne Absicht, die meisten Unglücksfälle ereignen. An die Flasche, in welcher die concentrirte Schwefelsäure abgegeben wird, klebe man die Signatur: **Vorsichtig!** oder **Giftig!** an.

Das Publikum gebraucht Schwefelsäure zu verschiedenen Zwecken, z. B. zur Bereitung von Stiefelwischse, zum Scheuern kupferner Küchengeräthe, auch zuweilen zum Aetzen von Warzen. Es ist jedenfalls die Pflicht des Apothekers, vor der Abgabe über den beabsichtigten Gebrauch Erkundigungen einzuziehen und zur Vorsicht zu mahnen, niemals aber diese Säure in Tassenköpfen, Schnaps- oder Trinkgläsern oder an Kinder abzugeben. Sollte sie zur Instandsetzung der Platinfeuerzeuge gefordert werden, so ist der Verkauf der reinen Säure zu empfehlen, denn der aus der unreinen Säure entwickelte Wasserstoff verdirbt sehr bald den Platinschwamm und enthält nicht selten Schwefelwasserstoff oder Arsenwasserstoff. Die Viehkurirer haben mitunter Vorschriften, nach welchen die concentrirte Säure mit Terpentinöl oder anderen ätherischen Oelen

gemischt werden soll. Eine Mischung dieser Art kann, ohne genügende Vorsicht bewerkstelligt, nicht nur eine Explosion, sondern selbst auch eine Entzündung zur Folge haben. In der Kälte gelingt sie oft für den Augenblick, doch kann bei erhöhter Temperatur immer noch nachträglich eine gefährdrohende Reaktion eintreten. Solche Mischungen besorgt man im Freien in einem offenen Porzellangefäss (Schale) und zwar mit der Vorsicht, dass man erst die Schwefelsäure mit einem doppelten Volumen Rüböl mischt und nach dem Abkühlen die Mischung mit dem Terpentinöl, welches unter Umrühren nur in kleinen Portionen zuzusetzen ist, vornimmt. Die Schwefligsäure enthaltenden Dämpfe aus diesen Mischungen vermeide man einzuathmen.

Die technische und chemische Verwendung der Schwefelsäure ist eine bedeutend umfangreiche und vielseitige. Die jährliche Produktion umfasst mehr als 1 Mill. Tons, an welcher Deutschland etwa mit  $\frac{1}{8}$  theiligt ist.

Zunächst verbraucht man sie zur Darstellung einer Menge Säuren, wie der Salpetersäure, Kohlensäure, Schwefligsäure, Weinsäure, Citronensäure, Stearinsäure etc., zur Darstellung des Phosphorsäure-Düngers, zur Zersetzung des Calciumphosphats behufs Darstellung des Phosphors, zur Darstellung verschiedener Sulfate, wie des Glaubersalzes, Bittersalzes, der Vitriole, zum Raffiniren der fetten Oele, des Petroleums, zur Darstellung der Schiessbaumwolle und des Colloxyllins, vieler Nitroverbindungen, zur Darstellung des Stärkezuckers, der Theerfarbstoffe, der Schuhwische, des Pergamentpapiers, zum Entfeuchten der Luft, der Trockenräume, zur Chlorgasentwicklung (aus Natriumchlorid, Manganperoxyd und Schwefelsäure) etc.

**Acidum sulfuricum crudum dilutum.** Ein verdünnte rohe Schwefelsäure (1 + 4) wird als Putzwasser im Handverkaufe abgegeben. Bezüglich ihrer Bereitung ist zu bemerken, dass sich nach dem Verdünnen mit Wasser das in der concentrirten Säure gelöst gewesene Bleisulfat unlöslich abscheidet und die Säure trübt. Man lasse sie daher einige Tage absetzen und filtrire die geklärte Säure durch Filtrirpapier in die Standflaschen.

Bei der Abgabe auch dieser verdünnten Säure versehe man die Gefässe unbedingt mit der Signatur „Vorsichtig“ oder „Aeusserlich“.

**Acidum sulfuricum fumans, rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl, Acidum sulfuricum Nordhusianum s. Nordhusiense, Acide fumant de Nordhouse ou de Saxe ou d'Allemagne, Fuming sulphuric acid,** ist eine fast farblose bis bräunliche, wie Oel fließende, weissliche, erstickende Dämpfe ausstossende Flüssigkeit von 1,855—1,860 spez. Gewicht.

Die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure geschah früher ausschliesslich durch Destillation von entwässertem Eisenvitriol, welches beim starken Erhitzen Schwefelsäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid liefert.

Die Eisenvitriollösung oder die Mutterlaugen aus der Eisenvitriolbereitung werden zur Trockne eingedampft und unter Umrühren längere Zeit erhitzt oder kalcinirt, um das Eisensulfat theils möglichst wasserfrei zu machen, theils die Oxydation des Ferroxids in Ferrioxyd durch den Sauerstoff der Luft zu fördern. Mit diesem kalcinirten Eisenvitriol, kalcinirtem Vitriolstein, werden zu je 1,25—1,5 kg feuerfeste thönerne Kolben oder etwas konische, an dem weiteren Ende geschlossene Röhren beschickt, und diese Gefässe in einer Zahl von 200 und mehr in den Brennofen gesetzt, welcher ein sogenannter Galeerenofen und so eingerichtet ist, dass die Kolben in mehreren Reihen über einander eingesetzt werden können. Im Anfange der Heizung treten aus den Kolben unsichtbare Dämpfe von Schwefligsäure, begleitet von Dämpfen wasserhaltiger Schwefelsäure hervor, welche man gewöhnlich nicht auffängt; sobald aber die weissen Dämpfe des Schwefelsäureanhydrides zum Vorschein kommen, legt man irdene Kolben als Vorlagen an, welche eine gewisse Menge englischer Schwefelsäure enthalten. Die Fuge zwischen Kolben und Vorlage schliesst man mit einem Lutum aus Lehm.

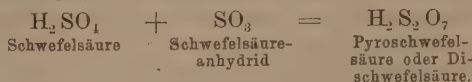
Nach circa 40 Stunden ist die Säure aus dem Vitriolstein ausgetrieben, und die Kolben enthalten nun rothes Eisenoxyd mit Spuren Schwefelsäure, den sogenannten Totenkopf oder Englisch-Roth (*Caput mortuum; Colcothar Vitrioli*). Nach der Abkühlung werden diese Kolben entleert, wiederum mit kalcinirtem Vitriolstein beschickt, in den Brennofen eingesetzt und ihnen nach der ersten Anheizung dieselben Vorlagen mit der englischen Schwefelsäure vorgelegt.

Dieses Verfahren wird noch 1—2mal wiederholt, worauf die Säure in den Vorlagen hinreichend mit Schwefelsäureanhydrid gesättigt ist.

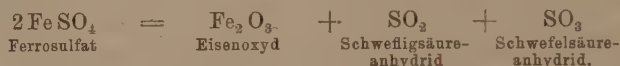


In neuerer Zeit destillirt man die rauchende Schwefelsäure vortheilhafter aus basischem Ferrisulfat, basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$ , weil durch Erhitzung desselben Schwefligsäureanhydrid nicht, sondern ausschliesslich Schwefelsäureanhydrid gebildet wird. Den erwähnten Todtenkopf mischt man mit einer doppelten Gewichtsmenge Englischer Schwefelsäure und stellt daraus unter mässiger Erhitzung ein möglichst wasserfreies Ferrisulfat her, welches man dann wie den calcinirten Vitriolstein behandelt.

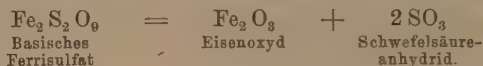
Ihrer Bereitung nach ist die rauchende Schwefelsäure eine Auflösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure, welche wahrscheinlich mit einander zu Dischwefelsäure oder Pyroschwefelsäure  $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$  verbunden sind:



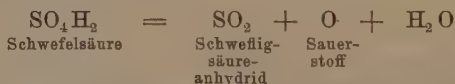
Die Darstellung aus dem Eisenvitriol (= Ferrosulfat) lässt sich durch nachstehende Formel:



diejenige aus dem Ferrisulfat durch die nachfolgende Formel veranschaulichen:

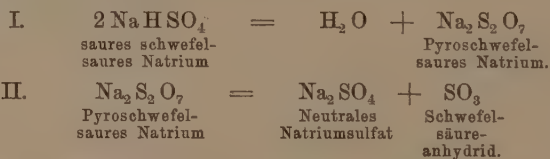


Eine aus fast reiner Pyroschwefelsäure bestehende rauchende Schwefelsäure wird nach dem Winkler'schen Verfahren hergestellt: Man leitet Dämpfe von Englischer Schwefelsäure über glühende poröse Ziegelsteine. Die Schwefelsäure zerfällt dabei in Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasser. Um das Wasser zu binden, wird das Gasgemenge durch Schwefelsäure geleitet und hierauf über glühenden platinirten Asbest geführt,



wo Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff sich wieder zu Schwefelsäureanhydrid vereinigen, welches man von concentrirter Schwefelsäure absorbiren lässt.

Ebenso lässt sich nach dem Wolter'schen Verfahren (D. R.-P. 3110. 1878) Schwefelsäureanhydrid und damit rauchende Schwefelsäure gewinnen. Dasselbe beruht darauf, dass pyroschwefelsaure Salze, welche man leicht aus den sauren schwefelsauren Salzen durch Erhitzen erhalten kann, bei sehr hoher Temperatur in neutrale Sulfate und Schwefelsäureanhydrid zerlegt werden:



Auf diese Weise würden sich die Rückstände von der Salpetersäure-Fabrikation gut verwerthen lassen, wenn das Arbeiten bei den erforderlichen hohen Temperaturen nicht manches Missliche hätte.

**Eigenschaften** der rauchenden Schwefelsäure. Dieselbe bildet eine farblose oder durch organische Substanzen mehr oder weniger bräunlich gefärbte, öligartig fliessende, an der Luft rauchende, unterhalb  $0^\circ$  erstarrende, sehr ätzende Flüssigkeit von 1,855 bis 1,860 spez. Gewicht. Sie enthält 84—88 Proc. Schwefelsäurehydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 12 bis 16 Proc. Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$  und wird daher aufgefasst als eine Mischung von Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Pyroschwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Das Rauchen lässt sich zurückführen auf das Entweichen von Dämpfen des Schwefelsäureanhydrides, welches zum Theil mit der Feuchtigkeit der Luft, zum Theil mit dem in dieser enthaltenen Ammoniak sichtbare Nebel bildet. Gewöhnliche Schwefelsäure raucht nicht an der Luft. Wird die rauchende Schwefelsäure auf  $40\text{--}50^\circ$  und

höher erhitzt, so entweicht Schwefelsäureanhydrid  $\text{SO}_3$ , welches in dieser Weise leicht gewonnen werden kann.

Im Uebrigen besitzt die rauchende Schwefelsäure die nämlichen Eigenschaften wie die gewöhnliche Schwefelsäure, nur wirkt sie noch energischer wasserentziehend und stärker ätzend als diese.

Eine Prüfung würde sich auf die Ermittlung des spez. Gewichtes, auf die nahezu völlige Flüchtigkeit und auf die Abwesenheit von Salpetersäure beschränken können.

**Aufbewahrung.** Die Aufbewahrung der rauchenden Schwefelsäure geschehe vorsichtig und umsichtig. Der Aufbewahrungsort sei ein Raum, dessen Temperatur nicht unter  $0^\circ$  sinkt. Als Gefässe wähle man Glasflaschen mit Glasstopfen, nicht Steingutgefässe. Das Umfüllen bez. Abfüllen der Säure geschehe stets mittels eines Glas-trichters, und zwar giesse man in diesen nur einen so dünnen Strahl, dass niemals Säure in dem Trichter steht, da austretende Luftblasen ein gefährliches Verspritzen der Säure verursachen könnten. Da die Säure bei  $0^\circ$  krystallisirt und alsdann ziemlich lange Zeit zum Schmelzen braucht, so lasse man Vorräthe, welche in der kalten Jahreszeit bezogen wurden, erst einige Tage im geheizten Zimmer stehen, ehe man daran geht, sie abzufüllen. Andrenfalls könnten beim Ausgiessen durch vorhandene Krystallmassen leicht plötzlich grosse Mengen von Säure herausgedrängt werden und Schaden anrichten.

Rauchende Schwefelsäure findet hauptsächlich Anwendung zum Auflösen des Indigo sowie zur Fabrikation von Schiessbaumwolle und Nitroverbindungen.

Im Handverkaufe gebe man sie nur zu technischen Zwecken, gehörig signirt und an zuverlässige Personen, keinesfalls an Kinder und Unmündige ab.

## Acidum sulfuricum dilutum.

Verdünnte Schwefelsäure. Spiritus vitrioli. Acide sulfurique diluée.

Diluted sulphuric acid.

Eine Mischung von 5 Theilen Wasser mit 1 Theile Schwefelsäure. Spez. Gewicht 1,110 bis 1,114.

**Geschichtliches.** Die Einführung der verdünnten Schwefelsäure beginnt mit dem Erscheinen der Schwefelsäure im Handel, gegen Ende des vorigen Jahrhunderts. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts stellten die Apotheker ein *Oleum sulphuris per Campanam* (unter einer Glasglocke bereitetes Schwefelöl) dar:

„*E sulphure flavo, arsenicalis malignitatis non particeps, in pulverem redacto, in scutella terrea non nimis ampla, nec alta nimis (flaches Schüsselfchen), patinae vitreae latae, interveniente sustentaculo vitreo (Glastenakel), imposita, et suspenso desuper receptaculo amplo vitreo, campanae forma praedito, deflagrante paratur. Coagulato nimirum in campana sulphuris fumo, indeque in substratam ipsi patinam destillante. Ubi observandum aëre udo et pluvioso felicius hoc succedere negotium, plusque Olei, (haud adaequate sic dicti) quam sicco aut sereno coelo colligi.*“

So sagt Faginus in seinem Dispensatorium regium et electorale Borussico-Brandenburgicum 1747.

Diese Flüssigkeit, welche viel Schwefeldioxyd enthielt, wurde, mit Wasser mehr oder weniger verdünnt, zu Arzneizwecken angewendet.

**Darstellung.** Beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser erfolgt, wie schon Seite 174 angeführt ist, Temperaturerhöhung in Folge der Bildung von Hydraten der Schwefelsäure.

Das Maass der Temperaturerhöhung ist von verschiedenen Faktoren abhängig, nämlich von dem relativen Verhältniss, in welchem concentrirte Schwefelsäure mit Wasser gemischt wird, von den absoluten Mengen, welche zu der Mischung herangezogen werden (denn es ist klar, dass beim Zusammenmischen kleiner Quantitäten die Abkühlung durch Wärmeabgabe an die Umgebung sich sehr viel deutlicher geltend machen muss als bei der Verarbeitung grosser Mengen), endlich auch von der Art und Weise,

wie die Manipulation des Mischens vorgenommen wird, bez. von der Schnelligkeit, mit welcher die Mischung zu Ende geführt wird.

Giesst man zu 1 Th. Wasser schnell 2 Th. concentrirter Schwefelsäure, so steigt die Temperatur bis etwa 125° C. Beim schnellen Mischen gleicher Gewichtstheile Wasser und Schwefelsäure erfolgt eine Temperaturerhöhung bis zu 110° C. Beim schnellen Mischen gleicher Volumina Wasser und concentrirter Schwefelsäure erfolgt eine Temperaturerhöhung bis zu 115° C. Dagegen steigt die Temperatur beim Vermischen von 5 Th. Wasser mit 1 Th. Schwefelsäure etwa nur auf 60° C. Doch beziehen sich diese Angaben nur auf kleinere Quantitäten, bei denen die Erhitzung des Gemisches in Folge der Wärmeabgabe an die Umgebung wesentlich geringer bleibt. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man die Vermischung grösserer Mengen in's Auge fasst. Das Gefährliche des Mischens von Schwefelsäure mit Wasser liegt darin, dass zur Schwefelsäure so kleine Mengen Wasser zugesetzt werden, dass sich das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bilden kann, welchem die grösste Temperaturerhöhung entspricht. Vgl. S. 174. Da dieselbe über 100° C. hinausliegt, so entweicht ein Theil des Wassers dampfförmig und schleudert dabei mehr oder weniger grosse Mengen des Schwefelsäuregemisches aus dem Gefäss hinaus. Die Bedingungen für das Eintreten dieser unangenehmen Zufälle sind aber dann gegeben, wenn man das Wasser in die Schwefelsäure eingiessen würde.

Um sie zu vermeiden, ist es für Chemiker und Pharmaceuten Grundsatz, Mischungen von Schwefelsäure und Wasser stets so vorzunehmen, dass man die Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter fortgesetztem Rühren in das Wasser eingiesst. Das Rühren geschieht mit einem Stabe aus Glas oder Porzellan. Unter Beachtung dieser Vorsichtsmassregel wird wohl ein Zischen, niemals aber ein gefährliches Spritzen auftreten.

In allen Fällen wägt man diejenigen Mengen destillirten Wassers und Schwefelsäure, welche man mischen will, vorher in besondere Gefässe ein und nimmt alsdann das Mischen vor. Das Schwefelsäuregefäss zu tariren und aus demselben die nöthige Menge Schwefelsäure durch Zurückwägen zu entnehmen, ist ein verwerflicher, niemals gut zu heissender Ge- bez. Missbrauch.

Das Mischen grösserer Mengen z. B. 5 kg Wasser und 1 kg Schwefelsäure nehme man stets in einer auf einen Strohkranz gestellten Porzellanschale in mehreren Absätzen vor. Kleinere Mengen von etwa 250 g Wasser und 50 g Schwefelsäure kann man in einem Kochkolben oder in einem Becherglase mischen. Das Mischen im Standgefäss von „*Acidum sulfuricum dilut.*“ direkt vorzunehmen, ist nicht anzurathen, da das Gefäss schliesslich doch einmal von seinem Schicksal ereilt wird. Wenn man die Mischung zehnmal ausgeführt hat, ohne dass das Gefäss Schaden genommen hat, so wird es vielleicht beim elften Male doch springen. Der Verlust wird nicht aufgewogen durch die kleine Ersparniss an Mühe und Zeit.

Nach dem Erkalten ist die Säuremischung nochmals zu wägen und etwa verdampftes Wasser zuzugiessen.

**Eigenschaften.** Die verdünnte Schwefelsäure ist eine farblose und geruchlose, zwar sehr sauer schmeckende, aber nicht ätzende Flüssigkeit, an deren Reinheit die nämlichen Anforderungen zu stellen sind, wie an *Acidum sulfuricum*. Ihr spez. Gewicht bei 15° C. sei 1,110—1,114, was einem Gehalte von 15,6—16,2 Proc. Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entspricht.

**Prüfung.** Wenn die benutzte Schwefelsäure rein war und das vorgeschriebene spez. Gewicht hatte, die Verdünnung mit der nothwendigen Sorgfalt geschehen war, so muss das Präparat ein probehaltiges sein. Es wird dann auch das spez. Gewicht 1,110—1,114 zeigen. Die Benutzung einer reinen Schwefelsäure und eines reinen destillirten Wassers vorausgesetzt, genügt es auch für die Prüfung, wenn das spez. Gewicht sich als zutreffend erweist. Wenigstens begnügt sich das Arzneibuch damit.

Will man den Gehalt an Schwefelsäure maassanalytisch ermitteln, so titirt man eine gewogene Menge der verdünnten Säure mit Normal-Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator.

Wägt man 4,9 g verdünnte Schwefelsäure ab, so giebt die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten ccm Normal-Kalilauge direkt den Procentgehalt der Säure an. Für 4,9 g verdünnte Schwefelsäure würden also 15,6—16,2 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein.



**Aufbewahrung.** Besondere Bemerkungen über die Aufbewahrung sind nicht zu machen.

**Dispensation.** Die verdünnte Schwefelsäure ist die Form, in welcher die Schwefelsäure innerlich zur Anwendung kommt. Sollte ein Arzt auf dem Recepte irgend einmal das *dilutum* vergessen haben, so ist stets nur die verdünnte Säure zu dispensiren, wenn eben die Arznei für den innerlichen Gebrauch bestimmt ist, event. ist mit dem Arzte Rücksprache zu nehmen. Pillenmassen mit verdünnter Schwefelsäure müssen in Porzellanmörsern angestossen werden. Die frische Mischung muss eine weiche Muskonsistenz haben, denn nach einer halben Stunde, wenn das organische Pulver sich mit Feuchtigkeit gesättigt hat, erfolgt die Bildung der gewünschten Pillenkonsistenz.

**Wirkung und Anwendung.** In Verdünnung wirkt Schwefelsäure gährungs- und fäulniswidrig, auf die Gewebe reizend, erhärtend und kontrahirend. Innerlich, in starker Verdünnung genommen, wirkt sie durstlöschend, auch soll sie Puls und Temperatur herabsetzen, doch stört sie bei längerem Gebrauche die Verdauung.

Man benutzt sie äusserlich zu Waschungen bei Frostbeulen, als adstringirendes Mittel bei leicht blutenden Geschwüren, zur Stillung von leichteren blutenden Wunden (als *Mixtura vulneraria acida*). Innerlich giebt man sie als Antipyreticum, bei Diarrhoeen, Magenblutungen, namentlich aber in Form einer Limonade zur Verhütung chronischer Bleivergiftung (z. B. in Bleiweissfabriken und ähnlichen Etablissements). Grosse Gaben von 20–30 g wirken tödtlich.

*Limonade minérale*, die in Frankreich übliche Schwefelsäurelimonade, besteht aus 12 g verdünnter Schwefelsäure von 1,112 spez. Gewicht, 1 Liter Wasser und 50–100 g Zuckersirup.

Gendrin's schwefelsaure Limonade besteht aus 5 g verdünnter Schwefelsäure, 1000 g Wasser, 60 g Weingeist und 6 Tropfen Citronenöl. Täglich dreimal 1 Weinglas (bei Bleivergiftung und als Prophylacticum gegen Bleivergiftung).

Warren's blutstillender Balsam besteht aus 25 g verdünnter Schwefelsäure, 10 g Ol. Terebinthinae und 10 g Weingeist. Stündlich 40 Tropfen in Zuckerwasser (bei Haemorrhagien).

---

## Acidum tannicum.

**Gerbsäure. Gallusgerbsäure. Digallusgerbsäure. Gerbstoff. Tannin. Acidum gallotannicum.**

**Acidum scytodaphicum. Tanninum. Acide tannique. Tannic acid.**

Weisses oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte, lockere Masse, mit 1 Theile Wasser, sowie mit 2 Theilen Weingeist eine klare, schwach, eigenthümlich, nicht ätherartig riechende, zusammenziehend schmeckende Lösung gebend, leicht löslich in Glycerin, unlöslich in reinem Aether. Aus der wässerigen Lösung (1 = 5) wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Natriumchlorid die Säure abgeschieden; Eisenchloridlösung erzeugt einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag.

2 ccm einer wässerigen Lösung der Säure (1 = 6) müssen, mit 2 ccm Weingeist gemischt, klar bleiben, und diese Mischung darf auf Zusatz von 1 ccm Aether nicht getrübt werden. — Gerbsäure darf beim Austrocknen bei 100° nicht mehr als 12 Theile von 100 Theilen an Gewicht verlieren. — 1 g Gerbsäure darf beim Einäschern einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Geschichtliches.** Als eigenthümlicher Bestandtheil der Galläpfel wurde die Gerbsäure 1793 von Deyeux, 1795 von Sequin erkannt; sie nannten den von ihnen erhaltenen Körper Tannine, von dem französischen *tanner* = gerben. Berzelius stellte alsdann denselben Körper zuerst in reinem Zustande dar. Die später der gleichen Substanz beigelegten Namen „*Acidum scytodephicum* oder *scytodepsicum*“ wurden gebildet aus dem griechischen *σξύρος* = Haut und *δέφω* oder *δερφέω* = gerbe. Pelouze (1834) erkannte den Gerbstoff als eine Säure (Gerbsäure) und gab eine zweckmässige Vorschrift zur Darstellung aus den Galläpfeln. Hlasiwetz und Strecker beschäftigten sich mit der Konstitution der Gerbsäure; der letztere hielt sie für ein Glykosid, weil er bei ihrer Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure das Auftreten von Gallussäure und Zucker beobachtet hatte. H. Schiff bewies endlich mit hinreichender Sicherheit, dass die aus den Galläpfeln gewonnene und heute „Gerbsäure“ genannte Substanz nicht ein Glykosid, sondern Digallussäure ist.

**Allgemeines über Gerbsäuren.** Unter dem Namen „Gerbstoffe“ oder „Gerbsäuren“ versteht man eine grosse Anzahl im Allgemeinen bisher wenig erforschter, stickstofffreier Substanzen, die sich in Wasser und Alkohol lösen, zusammenziehend schmecken, meist die thierische Haut zu „*Leder*“ umwandeln und Leimlösung fällen. Soweit sie untersucht sind, sind sie von complicirter Zusammensetzung; sie sind Aether der Gallussäure oder einer derselben verwandten Säure mit einem Gliede der Zuckergruppe (Glukose), Phloroglucin oder einer zweiten Säure. Sie geben eine Reihe charakteristischer Reaktionen, vermittelst derer man sie auch mikrochemisch nachweisen kann. Indessen ist zu bemerken, dass diese Reaktionen auch manchen anderen Körpern, welche Abkömmlinge der Gerbstoffe sind, oder sonst Beziehungen zu ihnen haben, zukommen.

Als Reagens benutzt man gewöhnlich Eisensalze (Ferrichlorid und Ferrosulfat), mit denen die Gerbstoffe intensiv schwarzgrüne oder schwarzblaue Färbungen (Tinte) geben. Man hat früher hiernach die Gerbstoffe in eisengrünende und eisenbläuende unterschieden, indessen neuerdings diesen Unterschied fallen lassen, da die Färbung, je nachdem man die Reaktion modificirt, für denselben Gerbstoff bald grün und bald blau sein kann.

Ferner geben die Gerbstoffe mit Kaliumdichromat hellbraune bis schwarzbraune, auch im Ueberschuss des Reagens unlösliche Niederschläge. Zu erwähnen sei noch die zum Lebendfärben gerbstoffhaltiger Zellen oft benutzte Eigenthümlichkeit, Methylenblau aus dünner Lösung allmählich aufzuspeichern. Es sei also noch einmal erwähnt, dass diese und die zahlreichen anderen, zu ihrem Nachweis empfohlenen Reaktionen ihnen nicht allein zukommen. Es ist daher gebräuchlich, einen Gerbstoff nur dann für nachgewiesen anzusehen, wenn mehrere Reaktionen unzweideutige Resultate ergeben haben.

In der Pflanze finden sich die Gerbstoffe meist im Zellsaft gelöst, selten in Form von Blasen, die von einer Plasmahaut oder Niederschlagsmembran umhüllt sind (cf. *Gallae*), noch seltener als Körner. Schon die Gerbstoffblasen enthalten zuweilen noch andere Bestandtheile (Zucker), und für die Gerbstoffkörner ist es recht wahrscheinlich, dass dieselben ganz andere, mit Gerbstoff imprägnirte Körper sind.

Beim Trocknen der gerbstoffhaltigen Pflanzentheile kann, wie bei den Gallen, der Gerbstoff zu einem Klumpen von unregelmässiger Form zusammen-trocknen, gewöhnlich imprägnirt er dann auch die Membran, so dass dieselbe ebenfalls auf Eisensalze reagirt. Ist die Gerbstoffmenge gering, so kann sie sich so gut wie vollständig in die Membranen ziehen. Oft erleiden die Gerbstoffe eine charakteristische Umwandlung durch Oxydation, indem sie dabei eine braune oder braunrothe Farbe annehmen. Man nennt diese Körper Phlobaphene; sie bedingen die braune Farbe sehr vieler Drogen, besonders mancher Rinden.

Eine Eintheilung der Gerbstoffe ist gegenwärtig nicht möglich, da uns, wie oben schon angedeutet, ihre Zusammensetzung theilweise noch unbekannt ist, und da wir über die Rolle, die sie in der Pflanze zu spielen haben, ebenfalls noch recht im Unklaren sind. In letzterer Beziehung darf also doch

gesagt werden, dass sie in den meisten Fällen Exkrete, d. h. aus dem Stoffwechsel der Pflanze ausgeschiedene Endprodukte desselben sind. Jedenfalls darf das für alle diejenigen Fälle angenommen werden, in denen die Gerbstoffe in so grossen Mengen vorkommen, dass sie technisch gewonnen werden oder der betreffende Pflanzentheil ihnen seine Verwendung verdankt. Daneben wird mit Wahrscheinlichkeit angenommen, dass sie in manchen Fällen ein Zwischenprodukt des Stoffwechsels, besonders bei der Fortleitung der Kohlehydrate seien.

Als Funktion der exkretiven Gerbsäure nimmt man an, dass sie die Pflanze vor Insektenfrass oder den Angriffen anderer Thiere schützen soll. Diese Ansicht hat auch für die Gallen viel für sich, da gerbstoffarme Gallen gern von Vögeln aufgepickt werden, um die darin verborgenen Larven zu gewinnen. Selbstverständlich kommt in diesem Fall der Nutzen dem die Galle bewohnenden Insekt und nicht der Pflanze zu. Ferner sollen die Gerbstoffe, wo sie in Samenschalen reichlich auftreten, den Samen vor der Fäulniss etc. schützen.

**Vorkommen.** Gerbstoffe sind im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet. In kleinen Mengen sind sie in sehr zahlreichen Pflanzen bzw. Pflanzenorganen enthalten. In grösseren Mengen finden sie sich in den verschiedenen Gerberinden, z. B. der Eichenrinde, der Hemlockrinde, den Blättern des Gerbesumachs (*Rhus coriaria*), welche unter dem Namen „Schmack“ aus Süd-europa und dem südwestlichen Asien kommen. Ausserdem in den Bablah-Hülsen (von *Acacia nilotica* Del., *A. arabica* Willd., den als Dividivi bezeichneten Hülsen von *Caesalpinia coriaria* Willd., den sog. Myrobalanen, Früchten von *Terminalia Chebula* Roxb. u. a.), in den als Valonen, Velany bezeichneten Fruchtbechern verschiedener orientalischen Eichenarten, endlich in den Gallen oder Galläpfeln. An diese reihen sich die gerbstoffhaltigen Extrakte des Handels, von denen die wichtigsten Catechu und Kino sind.

**Nomenklatur.** Bezüglich der Nomenklatur der gerbenden Substanzen ist zu betonen, dass man sämtliche Verbindungen, welche die zu Eingang dieses Abschnittes aufgeführten Eigenschaften besitzen, mit dem Namen Gerbstoffe umfasst. Einige der besser bekannten Gerbstoffe werden im Allgemeinen auch als Gerbsäuren bezeichnet, ohne dass man in dieser Beziehung besonders konsequent wäre. Mit Recht bringt man bei der Nomenklatur die verschiedene Abstammung der Gerbsäuren durch Beifügung der betreffenden Pflanze zum Ausdruck. Man spricht und schreibt z. B. von:

Gallusgerbsäure, Eichenrindengerbsäure (*Acidum quercitanicum*), China-gerbsäure, Kaffeegerbsäure, Catechugerbsäure (*Acid. mimotannicum*), Kinogerbsäure (*Acid. coccotannic.*), Fichtenrindengerbsäure (*Acid. pinittannic.*), Gelbbholzgerbsäure (*Acid. morintannic.*), Filixgerbsäure (*Acid. filicitannic.*) etc.

Die Gerbsäure *κατ' ἐξοχήν* aber ist stets die Galläpfelgerbsäure, weil diese in ihren Eigenschaften am besten studirt ist.

In ihrer chemischen Zusammensetzung stimmen die Gerbstoffe bzw. Gerbsäuren durchaus nicht untereinander überein, sie werden vielmehr durch spätere Untersuchungen sehr wahrscheinlich als sehr verschiedenartig zusammengesetzte Körper erkannt werden. Das ergibt sich schon daraus, dass einige Gerbstoffe bei der trocknen Destillation Pyrogallol, andere Brenzcatechin ergeben. Ausserdem gilt die Mehrzahl der Gerbstoffe noch heute für glykosidartige Substanzen, während für einige, z. B. für die Galläpfelgerbsäure, festgestellt ist, dass sie nicht Glykoside sind. — Das Kapitel der Gerbstoffe gehört in der Chemie überhaupt noch zu den dunkelsten und am schwierigsten zu bearbeitenden.

Die **Darstellung** der officinellen Gerbsäure (Gallusgerbsäure) erfolgt ausschliesslich aus den Galläpfeln, von denen hierfür nahezu ausnahmslos in Frage kommen: die Chinesischen Galläpfel mit etwa 65–70 Proc., die Japanischen mit 60–70 Proc., und die Aleppischen mit 55–65 Proc. Gerbsäuregehalt. Welche dieser Sorten zweckmässig zu verarbeiten ist, richtet sich nach dem Gehalte an Gerbsäure und dem jedesmaligen Preise der Gallen.



Um die nachfolgend aufgeführten Darstellungsvorschriften verstehen zu können, muss man sich nachstehende Verhältnisse vergegenwärtigen:

Die Galläpfel enthalten ausser Gallusgerbsäure noch (etwa 3 Proc.) Gallussäure, Zucker (3 Proc.), Ellagsäure, Stärke und Spuren flüchtigen Oeles, Harz, Fett und Farbstoffe. Die Gerbsäure ist in Wasser, auch in Alkohol löslich, dagegen in absolutem Aether so gut wie unlöslich. In weingeisthaltigem Aether ist die Gerbsäure um so leichter und um so reichlicher löslich, je höher der Alkoholgehalt des Aethers ist. Schüttelt man einen alkoholisch-ätherischen Auszug von Galläpfeln mit einer entsprechenden Menge Wasser aus, so entzieht das Wasser der ätherisch-alkoholischen Lösung die Hauptmenge der Gerbsäure, sowie des Alkohols, während die überstehende ätherische Schicht die in Aether leichter löslichen Nebenbestandtheile (Gallussäure, Fett, Harz, Farbstoff) enthält.

Wesentlich für die Erlangung eines guten Präparates ist, dass man jede Verunreinigung durch Eisen ausschliesst, also den Gebrauch eiserner Geräthschaften durchaus vermeidet, reines destillirtes (eisenfreies) Wasser benutzt und das zu verarbeitende Material auch vor Ammoniak schützt. Das Pulvern der Galläpfel geschehe entweder in einem steinernen Mörser mit hölzernem Pistill oder in Mörsern aus Kupfer oder Messing. Die Galläpfel sind vor dem Pulvern einige Minuten mit destillirtem Wasser durch heftiges Bewegen abzuwaschen, darauf mit sauberen Tüchern abzutrocknen und im Trockenschranke zu trocknen.

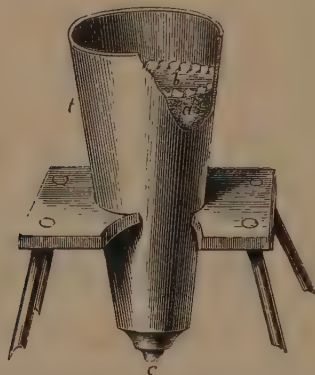


Fig. 40. Deplacirapparat zur Darstellung der Gerbsäure; derselbe ist während der Darstellung mit einem Deckel zu schliessen.



Fig. 41. Stechheber zur Darstellung der Gerbsäure.

**Darstellung.** a) Aus kleinasiatischen Galläpfeln. Als Extraktionsgefäss für kleinere Mengen kann man einen Stechheber oder grösseren Scheidetrichter benutzen, bei grösseren Quantitäten wendet man einen Deplacirtrichter aus Thon an, der vor der ersten Darstellung mit heissem Wasser auszulaugen ist, um etwa in der Glasur vorhandene, lösliche Bleisalze zu entfernen. Desgleichen können gut verzinnnte Perkolatoren aus Messing oder Kupfer benutzt werden, doch entferne man von diesen alle Gummistopfen bez. Gummischläuche und ersetze sie durch Korkstopfen und Glasröhren bez. Glashähne.

Man schiebe in den verengten Theil eines Stechhebers oder Scheidetrichters, dessen Ausflussöffnung durch einen Kork (oder Glashahn) verschlossen ist, einen Bausch von entfetteter Watte, schütte auf diesen eine Lage linsengrosser, vom feinen Pulver durch Absieben befreiter Galläpfelstücke, hierauf eine Lage etwas kleinerer Stücke und fülle

endlich das Gefäß mit grobem Galläpfelpulver bis zu  $\frac{3}{4}$  seines Inhaltes an. Die Galläpfel übergiesse man alsdann mit einer Mischung von 4 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, so dass die Flüssigkeit 1—2 cm hoch über dem Pulver steht und auch stehen bleibt, wenn sich das letztere mit dem Lösungsmittel vollgesogen hat. Man verschliesst die Einfüllöffnung mit einem Stopfen und überlässt die Vorrichtung 2—3 Tage sich selbst, und sieht nur gelegentlich zu, ob etwa von der Aether-Alkoholmischung nachzugiesen ist.

Nach Verlauf dieser Zeit öffnet man den unteren Stopfen (oder Glashahn), ebenso lüftet man vorsichtig den oberen Stopfen und lässt die Flüssigkeit in eine untergestellte Flasche ablaufen. Nach gutem Abtropfen schliesst man die untere Abflussöffnung wieder mit dem Kork, giesst nochmals von der Aether-Weingeistmischung auf und zieht sie wiederum nach 2—3 Tagen ab. Den Rückstand presst man entweder ab, oder man sammelt die in ihm enthaltene Menge der Aethermischung durch allmähliches Aufgießen von Wasser. Durch Destillation des ablaufenden Wassers kann man einen Theil des Aethers zurückgewinnen; den Destillationsrückstand benutzt man zur Tintenbereitung.

Die vereinigten ätherisch-alkoholischen Auszüge, welche nur die im Aether-Alkohol löslichen Bestandtheile der Galläpfel (Gerbsäure, Gallussäure, Ellagsäure, Fett, Harz, Chlorophyll, Farbstoff), nicht aber die nur in Wasser löslichen Bestandtheile enthalten, lässt man absetzen, dekanthirt die klare Flüssigkeit nach erfolgter Klärung durch einen Bausch von entfetteter Watte und filtrirt den trüben Rest.

Der klaren alkoholisch-ätherischen Lösung setzt man nun  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens an destillirtem Wasser zu. Beide Flüssigkeiten, welche nicht über 15° C. warm sein sollen, schüttelt man einige Zeit kräftig durcheinander und überlässt sie alsdann 24 Stunden sich selbst. Es bilden sich alsdann drei Schichten, von denen die unterste eine concentrirte alkoholisch-wässrige Gerbsäurelösung ist, während die mittlere nur wenig Gerbsäure und viel Wasser enthält und die überstehende Aetherschicht neben sehr wenig Gerbsäure die in Aether leichter löslichen Gallussäure, Ellagsäure, Fett, Harz, Farbstoff etc. enthält. Die unteren Schichten werden von der oberen mittels eines Scheidetrichters oder eines Druckhebers getrennt.

Die alkoholisch-wässrige Gerbsäurelösung schüttelt man zur Reinigung mit  $\frac{1}{2}$  Volumen Aether aus, trennt sie nach dem Absetzen von dem letzteren und dampft sie im Wasserbade unter Umrühren mit einem Glasstabe, oder zweckmässiger im Hager'schen Dunstsammler, welcher die Wiedergewinnung des noch in der Lösung vorhandenen Aethers gestattet, bis zur Sirupkonsistenz oder Extraktkonsistenz ab. Will man Gerbsäure in Pulverform gewinnen, so zieht man die extraktförmige Masse in Flocken aus und trocknet diese in Porzellanschalen oder auf Porzellantellern an einem staubfreien Orte bei mässiger Wärme aus, pulvert sie alsdann in einem Porzellanmörser und trocknet das Pulver vor dem Einfüllen nochmals nach.

b) Aus chinesischen Galläpfeln. Man extrahirt 10 Th. grobgepulverter Galläpfel, wie vorher angegeben, zweimal mit Alkohol-Aether, presst scharf ab, versetzt die filtrirten vereinigten Auszüge mit 2—3 Th. Wasser und destillirt den Alkohol und den Aether möglichst ab. Den Rückstand dampft man bei mässiger Temperatur zur Trockne, löst ihn alsdann in der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Wasser auf, erwärmt die Lösung 1—2 Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers auf 60°, filtrirt nach dem Erkalten und Klären und verdunstet die Lösung alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne.

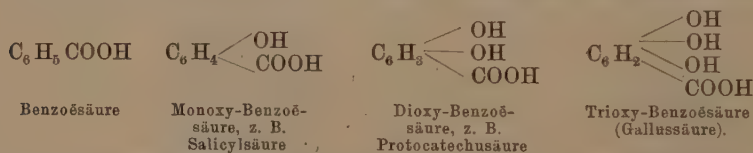
*Acidum tannicum levissimum*, leichtes Tannin oder krystallinisches Tannin. Man gewinnt es dadurch, dass man die sirupförmige Gerbsäurelösung auf Glastafeln aufstreicht, den Anstrich möglich rasch trocknet, die trockene Schicht mit harten Instrumenten abstösst und dann zerkleinert. Man erhält so die Gerbsäure in zarten, schaumartigen Schuppen, die sich besonders leicht in Wasser lösen, aber sehr voluminös sind, und selbstverständlich keine Krystalle darstellen.

Gerbsäure in Nadeln, Tannin in Nadeln. Dieses Präparat wird von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering (D. R.-P. 10076) in folgender Weise dargestellt. Die Tanninlösung wird im Vacuum soweit eingedampft, dass die erkaltete Masse brüchig ist und nicht klebt. Diese Masse wird in einen kupfernen oder zinnernen Kessel gebracht, dessen Boden siebartig durchlöchert ist, so dass die erwärmte weiche Masse, unter Luftdruck durch die Löcher gedrängt, in Fäden hervortritt und zu feinen Fäden sich ausziehen lässt (der Boden des Kessels ist 5 m über dem Erdboden). Diese Fäden fallen auf einen schnell rotirenden Holz- oder Metallcylinder, von welchem man das Präparat abnimmt und zerkleinert. Die spröden Tanninfäden brechen zu glänzenden, nadelförmigen Fragmenten, welche zwar wie Krystallnadeln aussehen, aber keineswegs Krystalle sind.

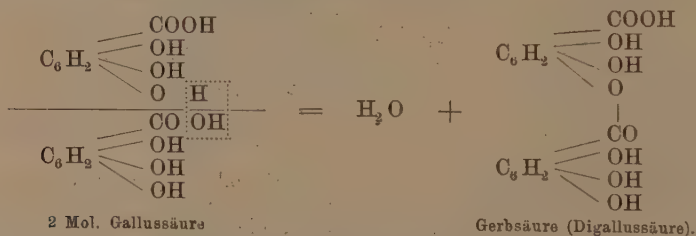
**Reine Gerbsäure** erhält R. Gartenmeister (D. R.-P. 51326) durch Ausziehen der Rohstoffe (Galläpfel) mit Essigäther. Wird der Essigäther abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so erhält man eine Emulsion, aus welcher die ungelösten Stoffe durch lebhaft mechanische Bewegung, mittels geeigneter Rührvorrichtungen, Schütteln in Trommeln, Einblasen von Luft oder durch Ausschleudern zum Zusammenballen gebracht und darauf durch Filtriren abgeschieden werden können. Die nur wenig gefärbte Lösung der Gerbsäure wird alsdann zur Trockne gebracht. Beschleunigt wird die Entmischung der Emulsion durch Zugabe gepulverter, unlöslicher Substanzen, welche selbst auf die Gerbsäure nicht einwirken, wie Bimstein, Thon, Schwerspath, Kohle. — Eine andere Art der Abscheidung der in Wasser unlöslichen Stoffe aus der durch Essigäther aus den Rohmaterialien ausgezogenen Rohgerbsäure beruht darauf, dass in der wässrigen Lösung derselben gegen Gerbsäure indifferente Niederschläge erzeugt werden, welche die Verunreinigungen mit niederreißen. Besonders hierzu geeignet sind Niederschläge von solchen Schwefelmetallen, welche in schwachsaurer Lösung unlöslich sind. Man giebt zur wässrigen Lösung der Rohgerbsäure unter kräftigem Umrühren eine Lösung von Kupfer-, Blei- oder Zinkacetat oder -chlorid, leitet Schwefelwasserstoff ein und erwärmt auf 80–90° C. Das Schwefelmetall setzt sich dabei mit allen übrigen ungelösten Stoffen in dichten Flocken zu Boden.

**Chemie.** Die Gerbstoffe wurden früher durchweg für Glykoside oder doch dieser Körperklasse nahestehende Verbindungen angesehen. Als Glykosid wurde auch die Galläpfelgerbsäure (Acid. tannic.) noch von Strecker aufgefasst, bis Schiff bewies, dass die Galläpfelgerbsäure nicht ein Glykosid, sondern ein extramolekulares Anhydrid der Gallussäure und zwar „Digallussäure“ sei. Wir müssen daher bei unserer Betrachtung mit der Gallussäure beginnen:

Die Gallussäure ist als eine Trioxy-Benzoësäure aufzufassen, wie nachfolgende Zusammenstellung der in Frage kommenden Oxy-Benzoësäuren zeigt:

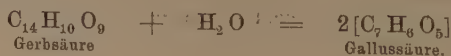


Treten 2 Mol. Gallussäure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zusammen, so entsteht die Digallussäure oder Gerbsäure:



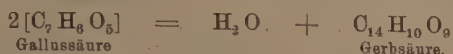
Dass dieser nahe Zusammenhang zwischen Gallussäure und Gerbsäure in der That existirt, dafür sind — abgesehen davon, dass beide Säuren einander stets begleiten — folgende Beweise vorhanden:

1. Gerbsäure geht durch Wasseraufnahme leicht in Gallussäure über. Dieser Uebergang erfolgt z. B. beim Kochen einer wässrigen Gerbsäurelösung mit verdünnter Schwefelsäure, aber auch schon durch Gährungsvorgänge in einer wässrigen Gerbsäurelösung. So sind namentlich die Penicillium-Arten im Stande, Gerbsäure in Gallussäure umzuwandeln. Die schuppenartigen Ausscheidungen, welche sich in schimmelnden Gerbsäurelösungen bilden, bestehen aus Gallussäure:





2. Andererseits ist es aber möglich, durch Wasserabspaltung — z. B. durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Gallussäure — die Gallussäure wieder in Gerbsäure zurückzuverwandeln:



Die nahen Beziehungen zur Gallussäure machen es verständlich, weshalb Gerbsäure zum Theil die nämlichen Umwandlungsprodukte, z. B. Pyrogallol, giebt wie die Gallussäure.

Uebrigens nimmt man zur Zeit an, dass neben der Gerbsäure in den Galläpfeln auch ein Glykosid der Gerbsäure, d. h. eine ätherartige Verbindung von Gerbsäure mit Traubenzucker, vorkommt, ja es ist nicht unmöglich, dass dieses Glykosid überhaupt diejenige Form ist, in welcher die Gerbsäure in den Galläpfeln vorhanden ist und dass sich dasselbe im Verlaufe der Darstellung in Gerbsäure und Traubenzucker spaltet.

Die Gerbsäure ist eine Säure und bildet als solche mit Basen Salze, zerlegt z. B. kohlensaure Alkalien, allerdings nicht besonders energisch. Die Salze sind sämmtlich amorph, daher nicht gut charakterisirt, übrigens auch von sehr wechselnder Zusammensetzung.

**Plumbum tannicum**, gerbsaures Blei, Bleitannat, entsteht beim Zusammenbringen von Gerbsäurelösung mit Bleiessig als rehfarbener Niederschlag und ist ein Bestandtheil des Ungt. Plumbi tannici.

**Hydrargyrum tannicum oxydulatum**, Gerbsaures Quecksiberoxydul, entsteht beim Zusammenreiben von Mercurinitrat mit Gerbsäure und Wasser und ist ein in Wasser unlösliches, grünlich-gelbes Pulver mit etwa 40 Proc. Quecksilbergehalt.

**Eigenschaften.** Reine Gerbsäure bildet ein weissliches oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte lockere Massen (Acid. tannic. levissimum), oder fadenförmige Bruchstücke. Sie löst sich in weniger als 1 Th. Wasser, sowie in 2 Th. Weingeist zu einer bräunlich gelben, klaren, eigenthümlich, aber nicht ätherartig riechenden Flüssigkeit, ferner auch in 2 Th. Glycerin. Nahezu unlöslich ist Gerbsäure in reinem Aether, während sie in alkoholhaltigem löslich ist und wasserhaltigem Aether das Wasser entzieht. Unlöslich ist Gerbsäure in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, in fetten und ätherischen Oelen (mit Ausnahme des Bittermandelöles).

Bei dem Auflösen in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verhalten sich nicht alle Gerbsäuresorten gleich. Sehr leicht löslich ist das sog. leichte Krystalltannin, während manche gepulverte Sorten bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel schwieriger löslich sind, beim Erwärmen zwar in Lösung gehen, aber die Lösung ist nicht ganz so klar als diejenige des ersteren Präparates. Es scheint, als ob diese Abweichung darauf beruht, dass sich während des Mahlens oder Trocknens wasserärmere Produkte bilden, welche erst allmählich unter Wasseraufnahme wieder in Gerbsäure übergehen und sich dann in Wasser lösen. Die wässrige Lösung schmeckt herb, zusammenziehend, jedoch nicht bitter, reagirt gegen blaues Lackmuspapier sauer und riecht schwach loheartig.

Bei Luftabschluss lassen sich wässrige Lösungen von Gerbsäure einige Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Bei Zutritt von Luft aber nehmen sie unter Aufnahme von Sauerstoff dunklere Färbung an. Die Gerbsäure geht in Gallussäure, bisweilen auch in Ellagsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_9$  über. Ist in der Gerbsäure das schon erwähnte Glykosid der Gerbsäure (s. vorher) enthalten, so entsteht in der wässrigen Auflösung auch Traubenzucker. Die am häufigsten zu beobachtende Veränderung, welche Gerbsäurelösungen beim Aufbewahren erleiden, ist die, dass sich an der Oberfläche ein Rasen von Schimmelpilzen bildet und dass sich krystallinische Ausscheidungen bemerkbar machen, welche aus Gallussäure bestehen. Eine so veränderte Lösung darf natürlich nicht mehr zur medicinischen Verwendung gelangen.

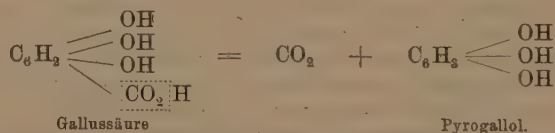
Aus der nicht zu sehr verdünnten, also z. B. 20proc. Lösung, wird durch Zusatz von konc. Schwefelsäure oder von Salzen, z. B. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumacetat u. a. (nicht aber durch Kaliumnitrat und durch Natriumsulfat) die Gerbsäure ausgeschieden. Der Vorgang ist ein rein physikalischer, beruht darauf, dass der Gerbsäure das Lösungsmittel entzogen wird, und ist dem „Aussalzen der Seife und der Farbstoffe“ zu vergleichen.

Mit oxydfreien Eisenoxydsalzlösungen giebt Gerbsäure eine Färbung nicht. In konc. Gerbsäurelösungen ruft reines Ferrosulfat einen weissen, gallertartigen Niederschlag hervor, der sich an der Luft bläut. Durch Eisenchlorid dagegen entsteht in concentrirten Gerbsäurelösungen ein blauschwarzer Niederschlag, bei verdünnten Lösungen nur eine blauschwarze klare Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit unter Ausscheidung dunkler Flocken und Bildung von Eisenoxydsalz grün färbt; durch Zusatz von Schwefelsäure verschwindet die Färbung.<sup>1)</sup> Blauschwarze Niederschläge geben Gerbsäurelösungen ferner mit den löslichen Salzen der Vanadinsäure, worauf die Darstellung der sog. Vanadintinten beruht.

Unlösliche Verbindungen verschiedenartiger Färbung geht die Gerbsäure ferner mit allen Schwermetallen (Pb, Cu, Hg, Sb, Bi) ein, doch besitzen die erzeugten Niederschläge keine konstante Zusammensetzung. Alkalische Kupferlösungen, sowie Lösungen von Silber- und Goldsalzen werden durch Gerbsäure reducirt, ebenso Eisenoxydsalze zu Oxydsalzen. S. vorher.

Unlösliche Verbindungen geht die Gerbsäure ferner ein mit den meisten Alkaloiden (daher wird sie als Antidot gegen Alkaloidvergiftungen empfohlen), mit zahlreichen Bitterstoffen bez. Glykosiden (z. B. Cannabin.), mit Stärke, den Eiweiss- und den Leimsubstanzen. Durch thierische Haut (Hautpulver) kann die Gerbsäure ihrer wässrigen Lösung völlig entzogen werden. Da sie aber nicht im Stande ist, die thierische Haut vor Fäulniss zu schützen (wie die in der Praxis benutzten Gerbstoffe), so kann sie zur Lederbereitung nicht benutzt werden.

Beim Erwärmen auf 150–160° färbt sich die Gerbsäure zunächst dunkler, bei weiterem Erhitzen (auf 210–215°) zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Pyrogallol, welche sich verflüchtigen, während im Rückstande Melangallussäure  $C_6H_4O_2$  hinterbleibt. Die letztere bildet sich ausschliesslich, wenn Gerbsäure rasch erhitzt wird. Die Entstehung von Pyrogallol wird leicht verständlich, wenn man annimmt, dass sich beim Erhitzen zunächst zum Theil Gallussäure zurückbildet, welche in Pyrogallol übergeht.



Wie schon erwähnt wurde, oxydiren sich Gerbsäurelösungen in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft unter Bildung von Ellagsäure s. w. u.

Sehr viel leichter erfolgt die Aufnahme von Sauerstoff (Oxydation der Gerbsäure) durch alkalische Lösungen der Gerbsäure. Eine Kalihydrat enthaltende Lösung der Gerbsäure geht beim Stehen an der Luft in Tannoxylsäure  $C_7H_6O_6$ , beim längeren Kochen aber in Tannomelansäure (Oxychinon?)  $C_6H_4O_3$  über. Da erstere Verbindung braunroth, letztere aber dunkel-schwarz gefärbt ist, so erklärt sich daraus, dass alkalische Lösungen von

<sup>1)</sup> Auf der Bildung der Eisentannate beruht die Benutzung der Gerbsäure zur Tintenfabrikation. Das Nachdunkeln der Gallus-Eisentinten beruht darauf, dass die Oxydulverbindungen des Eisens an der Luft allmählich oxydirt werden.

Gerbsäure allmählich nachdunkeln, ja schwarze Färbung annehmen können, selbst wenn sie eisenfrei<sup>1)</sup> sind.

Durch Einwirkung von konc. Schwefelsäure auf Gerbsäure entsteht nach Schiff bei 70–80° Rufigallussäure, nach Löwe ein amorphes Produkt; durch verdünnte Schwefelsäure entsteht Gallussäure (neben Traubenzucker, dessen Menge sich nach dem vorhandenen Gerbsäure-Glykosid richtet); durch Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet. Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Bromsäure, Jodsäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd etc. entstehen unter Kohlensäurebildung weitgehende Zersetzungsprodukte, deren Natur noch wenig bekannt ist. — Jod wird von wässrigen Gerbsäurelösungen in erheblicher Menge unter Bildung einer rothbraunen Flüssigkeit aufgenommen, in welcher sich durch Stärkelösung Jod nicht mehr nachweisen lässt; augenscheinlich ist daher das Jod chemisch gebunden.

**Prüfung.** Das Arzneibuch verlangt 1) ein weisses oder gelbliches Pulver, oder glänzende, kaum gefärbte lockere Massen. Hierzu ist zu bemerken, dass „ceteris paribus“ eine gegebene Gerbsäure um so weisser ausfällt, je ausgiebiger sie getrocknet wurde (wobei höchstwahrscheinlich die schon angeführten wasserärmeren Verbindungen entstehen), und je feiner der Grad der Pulverung ist, dass andererseits gerade diese weissen Sorten bei gewöhnlicher Temperatur nicht die am leichtesten löslichen sind. — 2) Die im Verhältniss 1:1 bereitete wässrige Lösung rieche schwach, eigenthümlich, aber nicht ätherartig. Es bezieht sich dies darauf, dass Gerbsäure und konc. Gerbsäurelösungen sehr hartnäckig Aether zurückhalten, welcher sich durch den „ätherartigen“ Geruch erkennen lassen würde. — 3) Mischt man 2 ccm einer wässrigen Lösung (1=6) mit 2 ccm Weingeist, so muss diese Mischung klar bleiben; eine entstehende Trübung oder ein Niederschlag würde Anwesenheit von Dextrin anzeigen. Bleibt die Flüssigkeit nach Verlauf von 1 Stunde klar, so fügt man 1 ccm Aether hinzu; die Flüssigkeit muss auch jetzt klar bleiben, eine entstehende Trübung würde auf Anwesenheit von Zucker hinweisen. Reine Gerbsäure zeigt nur schwache Opalescenz. 4) Man trockne 2–3 g Gerbsäure 3–4 Stunden im Wassertrockenschranke. Der Gewichtsverlust darf nicht mehr als 12 Proc. betragen. Diese Bestimmung des Wassergehaltes ist vorgeschrieben, weil Gerbsäure erhebliche Mengen Wasser zurückhalten kann, ohne ihr pulverförmiges Aussehen zu verlieren. Man hat im Handel schon Gerbsäure mit 16 Proc. Wasser und darüber angetroffen. 5) 1 g Gerbsäure darf beim Einäschern einen wägbaren (also etwa 3 bis 5 Milligramme übersteigenden) Rückstand nicht hinterlassen. Durch Extraktion mit Aether dargestellte Gerbsäure ist fast aschefrei; die durch blosses Extrahiren mit Wasser erhaltene Gerbsäure weist in der Regel etwa 0,5 Proc. Asche auf, welche aus Calciumsalzen besteht. Absichtliche Beimengungen mineralischer Art würden natürlich bei dieser Prüfung ebenfalls gefunden werden.

**Aufbewahrung.** Da Gerbsäure gegen Licht nicht ganz unempfindlich ist, so ist sie zweckmässig vor Licht geschützt aufzubewahren. Es ist nothwendig, nur gänzlich trockene Gerbsäure in die Gefässe einzufüllen und die Gefässe vorher gut zu trocknen, andernfalls nehmen die Aufbewahrungsgefässe ein wenig anmuthendes Aeussere an. — In den Officinen pflegt man eine 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub> proc. Gerbsäurelösung vorrätzig zu halten; man mache davon nicht zu viel vorrätzig, beseitige die Lösung, wenn sie zu schimmeln beginnt, und bewahre sie nicht in Gläsern mit Glasstopfen auf, weil diese sehr leicht eingekittet werden.

**Wirkung und Anwendung.** Gerbsäure ist ein Adstringens, Tonicum und Stypticum (blutstillendes Mittel) und besitzt in hohem Grade antiseptische Eigenschaften. In Substanz oder concentrirter Lösung wirkt sie korrodirend auf Schleimhäute und wird von

<sup>1)</sup> Vergl. die Kontroverse über *Acid. tannicum* und Natriumbikarbonat. Pharm. Ztg. 1887.



diesen, sowie von der Haut resorbirt und zwar zum Theil als Alkalitannat, zum Theil als gallussaures Alkali. Die Ausscheidung erfolgt als Gallussäure durch den Urin.

In grösseren Gaben längere Zeit hintereinander gegeben, bewirkt sie Magenstörungen, Verminderung der Urinausscheidung, Verkleinerung der Milz.

Auf Grund ihrer blutstillenden und adstringirenden Eigenschaften, welche auch der resorbirten Gerbsäure als eine entfernte mildere Wirkung zukommen, ferner wegen der antiseptischen Eigenschaften wendet man Gerbsäure an: Aeusserlich als blutstillendes Mittel bei Blutungen aller Art, bei eiternden Processen, bei Wundsein, bei Erkrankungen des Zahnfleisches, bei Tripper, Diphtherie, gegen das Ausfallen der Haare u. s. w. Innerlich in Gaben von 0,05—0,25—0,5 g bei inneren Blutungen, Durchfällen, Ruhr, Morbus Brighii.

Wegen ihrer Eigenschaft, mit Schwermetallen, sowie mit den meisten Alkaloiden unlösliche Verbindungen einzugehen, dient Gerbsäure als das gebräuchlichste Antidot bei Metall- und Alkaloidvergiftungen.

Technisch findet Gerbsäure eine sehr vielseitige Anwendung, z. B. in der Färberei zur Alkalisierung der Faser, zur Tintenfabrikation, in der Bierbrauerei als Klärmittel.

Zur Bestimmung der Gerbsäure bez. von Gerbstoffen existiren völlig einwandfreie Methoden zur Zeit überhaupt nicht. Konventionell wird die Loewenthal-v. Schroeder'sche Methode als relativ zuverlässig in der Technik fast ausschliesslich benutzt.

Diese beruht darauf, dass man das Reduktionsvermögen einer gerbsäurehaltigen Flüssigkeit gegenüber Kaliumpermanganat feststellt und zwar vor und nach der Behandlung mit Hautpulver. Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist gleich dem Reduktionswerth der Gerbsäure. Als Endpunkt der Oxydation gilt der Moment, in welchem eine verhältnissmässig grosse Menge Indigolösung durch das Kaliumpermanganat oxydirt ist. Man nimmt an, dass in dem Augenblicke, in welchem die Indigolösung oxydirt ist, auch alle Gerbsäure mit Sicherheit in die beabsichtigte Oxydationsstufe übergeführt ist.

Zur Ausführung der Loewenthal-v. Schroeder'schen Methode bedarf man:

1. Kaliumpermanganatlösung. 10 g reinstes Kaliumpermanganat werden in destillirtem Wasser zu 6 Litern gelöst.
2. Indigolösung. 30 g festes indigochwefelsaures Natrium werden lufttrocken in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure (1:5 Vol.) gebracht, dazu 3 Liter destill. Wasser gegeben und nach dem Auflösen filtrirt. Bei jeder Titration werden 20 ccm dieser Indigolösung zu  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser zugefügt; diese Lösung reduziert dann etwa 10,7 ccm der Kaliumpermanganatlösung.
3. Hautpulver muss weiss, fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandtheile abgeben, welche Kaliumpermanganat reduzieren. Man führe einen blinden Versuch damit aus.
4. Reinstes Tannin.

Titerstellung. Man löse 2 g des lufttrockenen Tannins zu 1 Liter und bestimme von 10 ccm dieser Lösung den gesammten Kaliumpermanganatverbrauch unter Zusatz von  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser und 20 ccm Indigolösung, deren Reduktionswerth abgezogen wird.

Ferner bestimme man den Kaliumpermanganatverbrauch der Tanninlösung nach dem Behandeln mit Hautpulver. (50 ccm Tanninlösung werden in einer Glasstopfenflasche mit 3 g vorher eingeweichtem und wieder stark abgepresstem Hautpulver unter öfterem Umschütteln 18—20 Stunden behandelt; dann filtrire man und titrire wieder 10 ccm.)

Beträgt der Kaliumpermanganatverbrauch des Hautfiltrates nicht mehr als 10 Proc. des Gesamtverbrauches an Kaliumpermanganat, so ist das Tannin zur Titerstellung hinreichend rein. Man bestimmt alsdann durch Trocknen bei 100° den Wassergehalt und berechnet den Titer nach der Trockensubstanz des Tannins; die so gefundene Zahl giebt mit 1,05 multipliziert den wahren<sup>1)</sup> Titer.

Die zu bestimmende Gerbstofflösung muss so viel Gerbsäure enthalten, dass 10 ccm nicht mehr und nicht weniger als 4,0—10 ccm Kaliumpermanganatlösung verbrauchen. Man bringt nun 10 ccm Gerbstofflösung in eine Porzellanschale, fügt 750 ccm destillirtes Wasser und 20 ccm Indigolösung hinzu und lässt alsdann aus einer Glashahn-

<sup>1)</sup> Die Erhöhung wird vorgenommen, weil das als Maass benutzte Tannin nie ganz rein ist.

bürette so viel Kaliumpermanganatlösung unter starkem Umrühren zufließen<sup>1)</sup>, dass die gegen das Ende des Versuches grünlige Flüssigkeit grade goldgelb wird. (Gesamtverbrauch an Kaliumpermanganat.)

Dann digerirt man 50 ccm der zu untersuchenden Gerbstofflösung 18–20 Stunden mit 3 g Hautpulver, wie vorher angegeben, und titirt nun 10 ccm der filtrirten Lösung nach dem Verdünnen mit 730 ccm Wasser und dem Versetzen mit 20 ccm Indigolösung wiederum bis goldgelb.

**Beispiel:** Bei der Titerstellung wurden gefunden:

1 ccm Kaliumpermanganat	=	0,00169 g Gerbsäure
20 ccm Indigolösung	=	21,40 ccm KMnO <sub>4</sub>
3 g Hautpulver entfärben	0,3	" "

**Versuch:**

Gesamtverbrauch an KMnO <sub>4</sub> vor dem Behandeln mit Hautpulver	33,3 ccm
Verbrauch an KMnO <sub>4</sub> nach dem Behandeln mit Hautpulver	24,5 ccm
	bleibt 8,8
davon ab für 3 g Hautpulver	0,3
bleibt für 10 ccm Gerbsäurelösung	8,5 ccm

$$8,5 \times 0,00169 \text{ g Gerbsäure} = 0,014365 \text{ g Gerbsäure.}$$

$$\text{Mithin enthalten 100 ccm Gerbsäurelösung} = 0,14365 \text{ g Gerbsäure.}$$

In Nachstehendem sei noch die Zusammensetzung einiger wichtiger Gerbsäuren bez. Gerbstoffe, sowie einiger der Gallusgerbsäure nahestehender Verbindungen angegeben:

Eichenrindengerbsäure, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>, ist verschieden von Gallusgerbsäure und giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht Gallussäure, sondern eine wasserärmere Verbindung (Böttlinger).

Eichenholzgerbsäure = C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>9</sub> (Böttlinger).

Chinagerbsäure = C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Durch Oxydation derselben entsteht Chinarothe.

Hemlockgerbsäure = C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>, in der Rinde von *Tsuga canadensis* (L.) Carr. würde der Eichenrindengerbsäure homolog sein (Böttlinger).

Kaffeeegerbsäure, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, in wässerigem Auszuge der Kaffeebohnen und -blätter, auch in den Blättern von *Ilex paraguayensis* Lamb. enthalten (Hlasiwetz).

Moringengerbsäure, C<sub>18</sub>H<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (?) (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> + H<sub>2</sub>O?), im Gelbholze von *Machura tinctoria*. Don.

Hopfengerbsäure, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>13</sub> (?), giebt beim Kochen mit verdünnter Säure Hopfenrothe, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (?).

Gallussäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>COOH, fällt Leim-, Eiweiss- und Alkaloidsalzlösungen nicht, geht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° in Rufigallussäure über.

Rufigallussäure, C<sub>14</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 2H<sub>2</sub>O, ist ein Derivat des Anthracens.

Melangallussäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, entsteht durch Erhitzen der Gerbsäure.

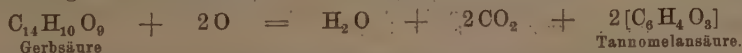
Ellagsäure, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub> + H<sub>2</sub>O, ist in geringer Menge in der Granatwurzelrinde, der Tormentillwurzel, den Galläpfeln und als ein Hauptbestandtheil in den Bezoarsteinen enthalten. Sie entsteht durch Oxydation des Luftsauerstoffes in Lösungen von Gerbsäure oder Gallussäure:



Tannoxylsäure, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, entsteht in alkalischen Lösungen von Gerbsäure durch Oxydation an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur:



Tannomelansäure (Oxychinon?), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, entsteht durch Erhitzen alkalischer Gerbsäurelösungen an der Luft:



<sup>1)</sup> Das Einfließen hat entweder durch Eintröpfeln oder ccm für ccm zu geschehen und muss bei der Analyse genau so wie bei der Titerstellung vorgenommen werden.

**Tannigenum**, Diacetylgerbsäure,  $C_{14}H_8(CH_3CO)_2O_9$ , durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Gerbsäure zu erhalten. Gelblich-graues, geruch- und geschmackloses Pulver, bei  $187-190^\circ$  schmelzend, in Wasser, ebenso in Aether kaum löslich, in Alkohol löslich. Durch Alkalien wird es gespalten. Innerlich als Darmadstringens.

**Tannalum insolubile**, basisch-gerbsaures Aluminium,  $(C_{14}H_8O_9)_2Al_2(OH)_4 + 10H_2O$ , durch Fällen einer Aluminiumsalzlösung mit Gerbsäure bei Gegenwart von Alkali zu erhalten. Bräunlich-gelbes Pulver, in Wasser unlöslich. Aeusserlich als Adstringens bei chronischen Katarrhen der Athmungsorgane.

**Tannalum solubile**, *Aluminium tannico-tartaricum*, gerbweinsaures Aluminium  $Al_2(C_4H_4O_6)_2(C_{14}H_8O_9)_2 + 6H_2O$ , durch Behandeln des *Tannal. insolubile* mit Weinsäure zu erhalten. Bräunlich-gelbes Pulver, in Wasser löslich. Aeusserlich als Adstringens bei chronischen Katarrhen der Athmungsorgane.

## Acidum tartaricum.

**Weinsäure. Weinsteinsäure. Dioxybernsteinsäure. Sal essentielle Tartari.**  
**Acide tartarique. Tartaric acid.**

Farblose, durchscheinende, säulenförmige, oft in Krusten zusammenhängende, luftbeständige, beim Erhitzen unter Verbreitung des Caramelgeruches verkohlende Krystalle, in 0,8 Theilen Wasser und in 2,5 Theilen Weingeist löslich.

Die wässrige Lösung der Weinsäure (1 = 3) giebt mit Kaliumacetatlösung einen krystallinischen, mit überschüssigem Kalkwasser einen anfangs flockigen, bald krystallinisch werdenden, in Ammoniumchloridlösung und in Natronlauge löslichen, aus der Lösung mit Natronlauge beim Kochen sich gelatinös abscheidenden, beim Erkalten sich wieder lösenden Niederschlag.

Die wässrige Lösung der Weinsäure (1 = 10) darf durch Baryumnitrat- und Ammoniumoxalatlösung und, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, auch durch Calciumsulfatlösung und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

0,5 g Weinsäure, bei Luftzutritt erhitzt, dürfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Geschichtliches.** Schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts hatten Duhamel, Marggraff und Roulle d. J. im Weinstein das Vorhandensein einer eigenthümlichen, an Alkali gebundenen Säure vermuthet, indessen gelang die Abscheidung der Weinsäure aus dem Weinstein 1769 Scheele, worauf Retzcius sie 1770 in reinem Zustande darstellte. Das von Scheele angewendete und von Klaproth ausführlich beschriebene Verfahren dient in seinen Grundgedanken noch heute zur fabrikmässigen Gewinnung der Weinsäure. 1840 stellte Biot fest, dass Weinsäure rechtsdrehend sei, während Pasteur 1845 beobachtete, dass die Traubensäure optisch inaktiv sei und durch Bildung verschiedener Salze in rechts- und linksdrehende Weinsäure gespalten werden könne, Beobachtungen, welche zur Aufklärung der interessanten physikalischen Isomerie-Verhältnisse der Weinsäure und anderer Substanzen führten.

**Vorkommen in der Natur.** Weinsäure kommt im Pflanzenreich sehr verbreitet vor, theils frei, theils an Basen (Calcium, Kalium) gebunden, namentlich in den Weintrauben (Beeren von *Vitis vinifera* L.), in den Beeren von *Vitis sil-*



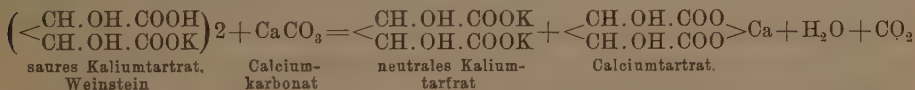
*vestris* L., in den Tamarindenfrüchten (*Tamarindus indica* L.), und in den unreifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia* L.), während die reifen Früchte Aepfelsäure enthalten. In geringerer und wechselnder Menge findet sich Weinsäure in den Maulbeeren, in den Kartoffeln, in den Knollen von *Helianthus tuberosus* L., den Wurzeln von *Rubia tinctorum* L., den Blättern von *Chelidonium majus* L., der Gurke, der Meerzwiebel, in *Cetraria islandica* L.; reichlich auch in *Lycopodium complanatum* L., *Rumex acetosa* L., *Taraxacum officinale* Wigg., *Triticum repens* L. und in vielen sauren Früchten.

Künstlich entstanden wurde sie von Liebig aufgefunden in der bei der Kaliumdarstellung sublimirenden Masse neben kronkonsaurem und oxalsauerm Kalium, ebenso in den Oxydationsprodukten beim Behandeln von Milchsücker mit heisser Salpetersäure. Heintz und Carlet erhielten sie durch Oxydation von Zuckersäure mit Salpetersäure. Schindler fand in einem über Jahr und Tag aufbewahrten Citronensaft, dass der grösste Theil Citronensäure sich in Weinsäure umgewandelt hatte. Liebig, Dessaignes, Hornemann u. a. beobachteten die Bildung der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Weinsäure neben Traubensäure als Folge der Oxydation des Stärkemehls, Rohrzuckers, Milchsückers, Dextrins, Sorbins, der Glukose u. s. w.

**Darstellung.** Dieselbe geschieht in besonderen Fabriken; als Ausgangsmaterial dient der sog. halbraffinirte Weinstein (saures Kaliumtartrat) und das bei der Fabrikation der Säure abfallende, sogleich zu besprechende Calciumtartrat.

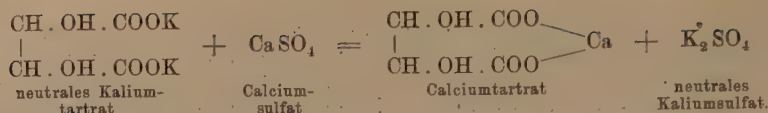
Die Darstellung zerfällt in mehrere Abschnitte: 1) in die Darstellung von Calciumtartrat, 2) in die Zersetzung desselben, 3) in die Reinigung und Krystallisation der abgeschiedenen Säure.

Man bringt den Weinstein in grosse, mit Bleiplatten ausgekleidete Bottiche, die mit einem hölzernen, mit Blei belegtem Rührwerk versehen sind, giebt die zehnfache Menge Wasser zu und leitet Dampf ein, um den Weinstein aufzulösen und die Lösung heiss zu erhalten. Unter Bewegen des Rührwerks wird in die kochende Flüssigkeit allmählich Schlammkreide (Calciumkarbonat) eingetragen, und zwar so lange, als noch ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure stattfindet und die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirt, also Lackmuspapier röthet. 19 Th. Weinstein erfordern etwa 5 Th. Kreide. Die dabei stattfindende Reaktion besteht in der Bildung von Kaliumtartrat, Calciumtartrat und Wasser unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure.



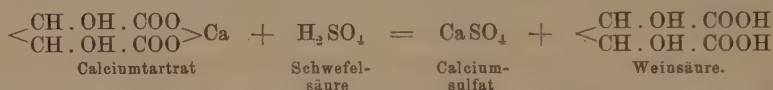
Die Sättigung des Weinstein mit Kreide wird nicht bis zur vollständigen Neutralisation getrieben, um die Zersetzung der im Weinstein enthaltenen Magnesium-, Eisen- und Thonerdeverbindungen zu vermeiden, die sonst theils als Hydroxyde (Eisen und Aluminium), theils als Tartrat (Magnesium) mit in den Calciumtartratniederschlag übergehen würden, beim Vorhandensein freier Weinsäure jedoch in Lösung bleiben.

Während also durch die Fällung mit Kreide die Hälfte der im Weinstein enthaltenen Weinsäure als unlösliches Calciumtartrat niedergefallen ist, befindet sich die zweite Hälfte noch als Kaliumtartrat in Lösung und wird, da die letztere Verbindung nicht durch Calciumkarbonat zersetzbar ist, durch Chlorkalium oder meistens durch Calciumsulfat (Gips), das bei der Fabrikation als Nebenprodukt abfällt, ebenfalls auf Calciumtartrat verarbeitet. Zu diesem Zweck setzt man der kochendheissen Flüssigkeit, in welcher sich noch der frühere Niederschlag befindet, solange breiiges Calciumsulfat oder gelöstes Calciumchlorid zu, bis eine erkaltete und filtrirte Probe der Flüssigkeit beim Ansäuern mit Essigsäure keinen Weinstein (Kaliumbitartrat) mehr fallen lässt. Die Zersetzung des Kaliumtartrats mittelst Calciumsulfats geht langsam und vollständig nur bei Siedehitze vor sich, während bei Anwendung von Chlorkalium die Umsetzung eine erheblich leichtere ist. Auf etwa 10 Th. Schlammkreide rechnet man 17 Th. Calciumsulfat. Die in dem Bottich befindliche Flüssigkeit enthält neben suspendirtem Calciumtartrat entweder Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid, je nachdem Calciumsulfat oder Chlorid zur Zersetzung genommen war.



Die Lösung des Kaliumsalzes wird zur Krystallisation eingedampft, das Calciumtartrat aber gewaschen und schliesslich mit Hilfe von Filterpressen von dem Waschwasser befreit, das dann bei folgenden Zersetzungen des Weinsteins statt des Wassers Verwendung findet.

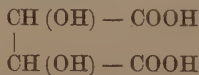
Zur Zersetzung des Calciumtartrats bedient man sich derselben oder ähnlicher Bottiche, wie angegeben, giebt zu dem noch feuchten Salz verdünnte Schwefelsäure und zwar so viel, dass dieselbe in geringer Menge vorwaltet, weil bei Mangel an Schwefelsäure Calciumtartrat in Lösung gehen und die Krystallisation erschweren würde. Allerdings ist ein grosser Ueberschuss an Schwefelsäure zu vermeiden, indem dadurch beim späteren Eindampfen eine Zersetzung der Weinsäure eintrete. Den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu dem angeschlämmten und heiss erhaltenen Calciumtartrat regulirt man nach einer herausgenommenen Probe. Dieselbe wird mit Weingeist gemischt, nach dem Erkalten das ausgeschiedene Calciumsulfat abfiltrirt und nach Verdünnung die Lösung mit Baryumchlorid versetzt, wodurch eine schwache, aber deutliche Reaktion auf Schwefelsäure sichtbar sein muss. Bei der Behandlung des Calciumtartrats mit Schwefelsäure bilden sich freie Weinsäure und Calciumsulfat:



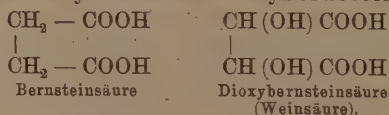
Den aus Calciumsulfat und Weinsäurelösung bestehenden Schlamm giebt man auf Kolatorien, welche wie die bei der Darstellung von Citronensäure benutzten beschaffen sind (s. S. 77), oder man wendet nach dem Auswaschen ebenfalls Filterpressen an. Die Waschwässer werden, da sie Weinsäure enthalten, zum Aussüssen anderer Calciumsulfatniederschläge benutzt, wobei sie sich zwar an Weinsäure, aber nicht an Calciumsulfat anreichern. Schliesslich wird die Weinsäurelösung in bleiernen Abdampfgefässen concentrirt, zum Absetzen des Calciumsulfats in Sedimentirfässer und dann in die Krystallisirgefässe gebracht. Das als Nebenprodukt abfallende Calciumsulfat benutzt man wie angegeben zur Zersetzung des neutralen Kaliumtartrats. Eine gefärbte Weinsäure macht man durch Digestion ihrer wässerigen Lösung mit Thierkohle, die mit Salzsäure behandelt ist, und die gleichzeitig auch die Eigenschaft besitzt, etwa vorhandenes Calciumsulfat aufzunehmen, farblos. — Die gesammelten Krystalle sind theils milchweiss, theils durchscheinend oder durchsichtig. Die milchweissen Krystalle sind Traubensäure, die durchscheinenden aber Rechtsweinsäure (s. Chemie). Die Trennung der beiden Säuren geschieht durch Auslesen der Krystalle.

Die zum medizinischen Gebrauche bestimmte Weinsäure muss in Porzellangefässen umkrystallisirt werden.

**Chemie.** Die Weinsäure hat die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , ihr Molekulargewicht ist = 150. Als Konstitutionsformel ist die folgende erschlossen worden:



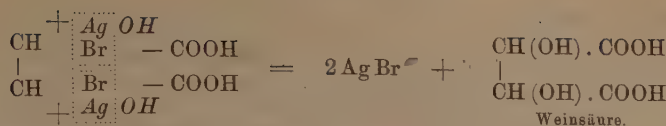
welche die Weinsäure als eine symmetrische Dioxybernsteinsäure erkennen lässt:



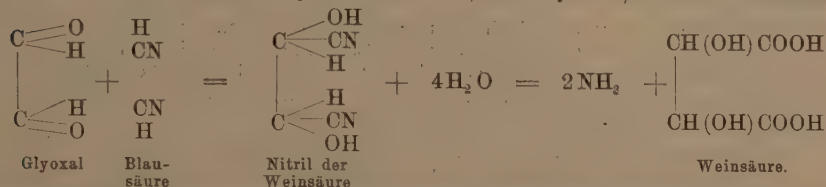
Die Richtigkeit dieser Konstitutionsformel beweisen nachstehende Synthesen:

1. Erhitzt man Bibrombernsteinsäure mit feuchtem Silberoxydhydrat<sup>1)</sup>, so entsteht ein Gemenge von Traubensäure und inaktiver Weinsäure

<sup>1)</sup> Im feuchten Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  muss man die Existenz des Silberhydroxydes  $\text{Ag. OH}$  annehmen,  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ag. OH}$ .



2. Lässt man auf den Aldehyd der Oxalsäure, auf Glyoxal, Blausäure einwirken,



so entsteht ein Nitril, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Weinsäure und zwar in ein Gemisch von inaktiver Weinsäure und Traubensäure verwandelt werden kann.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der angeführten Konstitutionsformel besteht darin, dass die gewöhnliche Weinsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure zu Bernsteinsäure reduziert werden kann.

Merkwürdiger Weise sind nun nicht weniger als vier verschiedene Weinsäuren bekannt, welche sämtlich das gleiche chemische Verhalten zeigen, sich aber unter einander durch gewisse physikalische Eigenthümlichkeiten unterscheiden. Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse müssen wir annehmen, dass diese Säuren zwar sämtlich die nämliche chemische Konstitution<sup>1)</sup> besitzen, dass sie aber physikalisch isomer sind, sei es nun, dass diese Isomerie bedingt wird durch eine verschiedene Anordnung der einzelnen Atomgruppen im Raume, sei es, dass in einzelnen Fällen Polymerie vorliegt.

Es sind zu unterscheiden:

1. Rechtsweinsäure  $r^0$       3. Traubensäure  $0^0$
2. Linksweinsäure  $l^0$       4. Inaktive Weinsäure  $0^0$ .

1. Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure oder Dioxybernsteinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \begin{array}{c} \text{CH} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{COOH} \end{array}$  ist die officinelle Weinsäure, deren Vorkommen, und

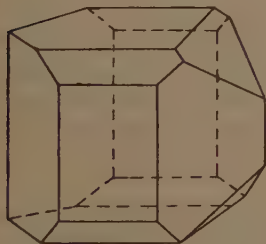


Fig. 42. Rechtsweinsäure.

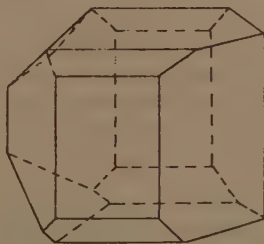


Fig. 43. Linksweinsäure.

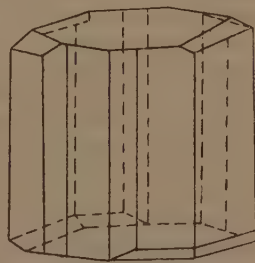


Fig. 44. Traubensäure.

Darstellung bereits oben beschrieben worden ist. Ueber ihre Eigenschaften zur Unterscheidung von den übrigen Modifikationen s. w. u. Beim Schmelzen geht sie in Metaweinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , beim Erhitzen auf  $180^\circ$  in lösliches Weinsäureanhydrid (Tartrelsäure)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$ , über.

2. Linksweinsäure (Antiweinsäure). Stellt man aus der Traubensäure das Natrium-Ammoniumdoppelsalz (traubensaures Natrium-Ammonium) dar, so erhält man ein Gemisch zweier verschiedener Krystallsorten, welche sich wie Bild und Spiegelbild verhalten: Die hemiedrischen Flächen der einen Sorte sind nach rechts, diejenigen der anderen nach links gewendet. Diese Krystalle lassen sich leicht durch Auslesen mechanisch trennen.

<sup>1)</sup> Dies ergibt sich daraus, dass sämtliche Weinsäuren bei der Reduktion die nämliche Bernsteinsäure liefern und dass die einzelnen Säuren in einander übergeführt werden können.



Scheidet man nun aus den Krystallen, deren hemiedrische Flächen nach links gewendet sind, die freie Säure ab, so erhält man die Linksweinsäure, durch Zersetzung der nach rechts gewendeten Krystalle erhält man die Rechtsweinsäure. Die Linksweinsäure stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der Rechtsweinsäure überein. Sie giebt die nämlichen Reaktionen, sie selbst und ihre Salze zeigen die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse, wie die Rechtsweinsäure. Ihre wässerige Lösung aber dreht genau so stark nach links, wie die gleichconcentrirte Rechtsweinsäure nach rechts.

Abweichungen von der Rechtsweinsäure lassen sich nur nachweisen bei Salzen, welche beide Säuren mit optisch aktiven Basen bilden. So ist z. B. das Cinchoninsalz der Rechtsweinsäure  $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + 4H_2O$  in absolutem Alkohol leicht löslich, während sich das linksweinsäure Cinchonin  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$  erst in 340 Th. absolutem Alkohol bei 19° löst (Pasteur).

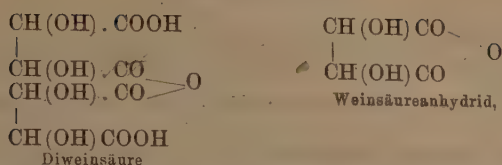
3. Traubensäure,  $C_4H_6O_6 + H_2O$ , kommt zuweilen im Saft der Weintrauben vor und wird in Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten (s. Darstellung). Rechtsweinsäure geht schon durch Erhitzen mit Wasser, ebenso mit Salzsäure, namentlich bei Gegenwart von Thonerde in Traubensäure über. Bei der Oxydation von Schleimsäure, Lävulose und Inulin entsteht nur Traubensäure, nicht Weinsäure, ebenso beim Erhitzen von rechts- und linksweinsäurem Cinchonin auf 170° bildet sich Traubensäure; dieselbe tritt überhaupt vielfach als Umwandlungsprodukt der Weinsäure auf.

Von den beiden vorigen Weinsäuren unterscheidet sich die Traubensäure durch ihren Gehalt an Krystallwasser, ihre trikline Krystallform, optische Inaktivität, geringere Löslichkeit in Wasser (1:5,8). — Traubensäure wird selbst durch Gipswasser gefällt, das traubensaure Calcium löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak sofort niedergeschlagen (Unterschied von Weinsäure). Beim Krystallisiren des traubensauren Ammoniaknatriums tritt Spaltung in rechts- und linksweinsaures Salz ein. Bringt man in die übersättigte Lösung des Salzes einen Weinsäurekrystall, so krystallisirt, je nachdem man Rechts- oder Linksweinsäure genommen hatte, das Salz der betreffenden Säure aus. Andererseits ist auch möglich, die Traubensäure synthetisch darzustellen. Vermischt man nämlich concentrirte Lösungen von Rechtsweinsäure und Linksweinsäure, so vereinigen sich diese beiden unter Erwärmung sehr schnell zu Traubensäure, welche ihrer geringen Löslichkeit wegen sich in Krystallen ausscheidet. Es ist daher die Traubensäure als eine Verbindung gleicher Moleküle von Rechts- und Linksweinsäure aufzufassen und ihre Formel ist richtiger durch den Ausdruck  $C_8H_{12}O_{12}$  oder  $r.C_4H_6O_6 + l.C_4H_6O_6$  wiederzugeben. Die Salze der Traubensäure heissen Racemate.

4. Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure,  $C_4H_6O_6 + H_2O$ , bildet sich neben Traubensäure beim Erhitzen von weinsäurem Cinchonin auf 170°. Leichter erhält man sie durch zweitägiges Erhitzen von Weinsäure (auch Traubensäure) mit  $\frac{1}{10}$  Th. Wasser auf 165°. Das saure Kaliumsalz dieser Säure ist sehr leicht löslich. Inaktive Weinsäure krystallisirt in rektangulären Tafeln, löst sich in 0,8 Th. Wasser, schmilzt bei 140°, unterscheidet sich sonst von Traubensäure dadurch, dass ihr Ammoniaknatriumsalz sich nicht in rechts- und linksweinsaures spalten lässt.

**Eigenschaften.** Die officinelle, gewöhnliche oder Rechtsweinsäure erscheint in farblosen, durchscheinenden monoklinen Säulen oder zusammenhängenden Krystallkrusten, welche, da die Säure wasserfrei ist, luftbeständig sind. Beim Erhitzen verkohlen die Krystalle unter Verbreitung des Geruchs nach angebranntem Zucker (Caramel). Sie lösen sich in 0,8 Th. Wasser, in 2,5 Th. Weingeist, nicht in Aether. Eine wässerige Lösung von p g Weinsäure in 100 ccm dreht bei 15° die Polarisationssebene des Lichts nach rechts:  $[\alpha]_D = 15,06 - 0,131$ .

Beim Erhitzen auf 170° schmilzt die Weinsäure und geht dabei ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung in die isomere Metaweinsäure über, eine amorphe, gummiartige, hygroskopische Masse, welche schon bei 120° schmilzt und beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung wieder in gewöhnliche Rechtsweinsäure übergeht. Wird Weinsäure etwas über 180° hinaus erhitzt, so geht sie unter Wasserabgabe in anhydridartige Verbindungen, und zwar zunächst in die unkrystallisirbare Diweinsäure  $C_8H_{10}O_{11}$  (= Tartrosäure, Tartrylsäure), sodann in Weinsäureanhydrid  $C_4H_4O_6$  (= Tartrelsäure) über.

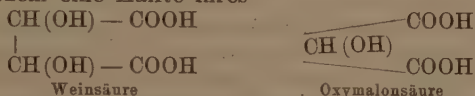


welche durch Kochen mit Wasser auch noch in gewöhnliche Weinsäure zurückverwandelt werden können.

Bei weiterem Erhitzen, über 180° hinaus (Destilliren), erfolgt unter Braunfärbung und Verbreitung von Caramelgeruch tief greifende Zersetzung. Unter den hierbei resultirenden flüchtigen Produkten sind die wichtigsten die Brenzweinsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  und die Brenztraubensäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ .

Konc. Schwefelsäure löst die Weinsäure in der Kälte langsam auf, ohne sie wesentlich zu verändern, beim Erwärmen auf etwa 50° jedoch erfolgt Dunkelfärbung, bez. Verkohlung, wobei Kohlenoxyd, Kohlensäure und Schwefeldioxyd entweichen. (Unterschied von Citronensäure, s. d.)

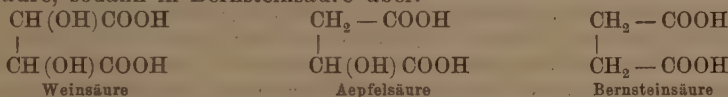
Durch mässige Oxydation geht die Weinsäure in Oxymalonsäure (d. i. Tartronsäure) über, indem eine Hälfte ihres



Moleküls zur Carboxylgruppe verbrannt wird.

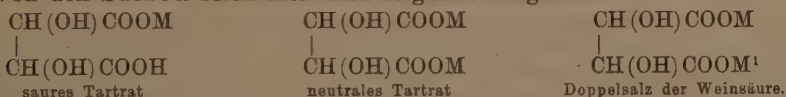
Durch starke Oxydationsmittel wird Weinsäure zu Ameisensäure, Kohlensäure, bez. Oxalsäure oxydirt.

Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht die Weinsäure zunächst in Aepfelsäure, sodann in Bernsteinsäure über.



Die Weinsäure ist eine zweibasische Säure und liefert als solche zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale. Die Salze heissen Tartrate. Ausserdem ist sie charakterisirt durch das bemerkenswerthe Verhalten, eine Reihe wichtiger Doppelsalze zu bilden, indem die H-Atome der beiden Carboxylgruppen durch verschiedenartige Metallatome (oder Atomgruppen) ersetzt werden.

Von den Salzen seien hier kurz folgende aufgeführt:



Kaliumtartrat, saures,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$ , Kalium bitartaricum, Weinstein, schwer löslich, s. *Tartarus depuratus*.

Kaliumtartrat, neutrales,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich, s. *Kalium tartaricum*.

Natriumtartrat, saures,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ . *Natrium bitartaricum*, in 10 Th. Wasser löslich. Natriumtartrat, neutrales,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *Natrium tartaricum*, in 3 Th. Wasser löslich.

Ammoniumtartrat, saures,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6(\text{NH}_4)$ , Ammoniumbitartrat, in 50 Th. kaltem Wasser löslich.

Ammoniumtartrat, neutrales,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{NH}_4)_2$ , in Wasser leicht löslich.

Calciumtartrat, saures,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2\text{Ca}$ , entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem, neutralem Calciumtartrat in heisser Weinsäurelösung. Rhombische Krystalle, in 40 Th. Wasser löslich.

Calciumtartrat, neutrales,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Umsetzung von Calciumchlorid mit neutralen Alkalitartraten, als ein amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Leicht löslich in Säuren, desgleichen in Chlorammonium. Durch Natron- oder Kalilauge wird es in der Kälte gelöst und fällt beim Kochen der Lösung als Gallerte wieder aus. (Charakteristisch.)

Strontiumtartrat, neutrales,  $C_4H_4O_6Sr + 4H_2O$  und

Baryumtartrat, neutrales,  $C_4H_4O_6Ba + H_2O$ , bilden schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Magnesiumtartrat, neutrales,  $C_4H_4O_6Mg + 4H_2O$ , weisse Krusten, in 120 Th. Wasser löslich.

Zinktartrat, neutrales,  $C_4H_4O_6Zn + H_2O$ , weisses, schwerlösliches Krystallpulver.

Ferrotartrat,  $C_4H_4O_6Fe + aq.$ , blassgrünlisches Pulver, und Ferritartrat,  $(C_4H_4O_6)_3.Fe_2$ , schmutziggelbes Pulver, sind nicht besonders gut charakterisirt.

Kupfertartrat, neutrales,  $C_4H_4O_6.Cu + 3H_2O$ , bläulichgrünes, in Wasser schwerlösliches Pulver.

Bleitartrat, neutrales,  $C_4H_4O_6Pb$ , weisses, in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Mercurotartrat  $(C_4H_4O_6).Hg_2$ , Mercuritartrat,  $C_4H_4O_6.Hg$ , Silber- tartrat  $C_4H_4O_6.Ag_2$ , sind weisse, in Wasser schwer lösliche, krystallinische Nieder- schläge bez. Pulver.

Von Doppelsalzen sind die wichtigsten:

Kalium-Natriumtartrat,  $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$ , s. *Tartarus natronatus*.

Kalium-Ammoniumtartrat,  $C_4H_4O_6K(NH_4) + \frac{1}{2}H_2O = Tartarus ammoniatus$ .

Antimonyl-Kaliumtartrat,  $C_4H_4O_6K(SbO) + \frac{1}{2}H_2O$ . Weinsaures Anti- monyl-Kalium, Brechweinstein s. *Tartarus stibiatus*.

Wichtig ist das Verhalten der Weinsäure gegenüber den Metallen. Sie reducirt Gold-, Silber-<sup>1)</sup> und Platinsalze in der Wärme und verhindert die Fällung gewisser Metalloxyde durch Alkalien und durch Schwefelalkalien, wahr- scheinlich in Folge Bildung löslicher Doppelsalze.

So verhindert die Weinsäure die Ausfällung von Antimonoxyd aus Anti- monsalzlösungen durch Alkalien, bez. bringt sie bereits entstandene Nieder- schläge von Antimonoxyd wieder in Lösung. — Sie verhindert die Ausfällung von Kupferoxydhydrat und Kupferoxyd aus Kupfersalzen durch ätzende Alkalien in der Kälte und beim Erhitzen, worauf die Darstellung der Fehling'schen Lösung sich gründet. Ebenso verhindert sie das Fäulen von Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen durch Natronhydrat, Kalihydrat, Ammoniak, selbst durch Schwefelammonium; unter bestimmten Bedingungen verhindert sie auch das Ausfallen basischer Aluminiumverbindungen.

Aether der Weinsäure entstehen schon beim Erhitzen von Weinsäure mit Alkoholen, ja sogar schon beim Aufbewahren der betreffenden alkoholischen Lösungen; indessen haben diese Aether bisher praktische Verwendung nicht gefunden.

### Reaktionen der Weinsäure.

Die wässrige Lösung (1:2) giebt mit Kaliumacetatlösung einen weissen, krystal- linischen Niederschlag von Weinstein (Kaliumtartrat), welcher in Lösungen der Alkalien, Alkalikarbonate, Ammoniak, freien Mineralsäuren, nicht aber in Essigsäure, auch nicht in Weingeist löslich ist. In verdünnten Lösungen scheidet sich daher ein Niederschlag von Weinstein auf Zusatz von Weingeist ab:



Giebt man zu der Weinsäurelösung Kalkwasser im Ueberschuss, oder zu einer Lösung eines neutralen Tartrats Calciumchlorid, so entsteht schon in der Kälte ein weisser, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und aus weinsaurem Calcium (Calciumtartrat),  $<CH.OH.COOCa >$ , besteht. Dieser Niederschlag löst sich in Weinsäure, in Ammoniumchlorid (Unterschied von Traubensäure) und in Natronlauge. Kocht man die Lösung in Natronlauge, so scheidet sich Calciumtartrat wieder gelatinös ab, löst sich aber beim Erkalten wieder auf. Die Fällung des Calciumtartrats wird durch Ammoniaksalze verzögert, durch Milchsäure wesentlich verhindert. Durch Gips- lösung entsteht in der wässrigen Weinsäurelösung kein Niederschlag (Unterschied von Traubensäure, s. Chemie).

<sup>1)</sup> Hierauf beruht die Versilberung von Glas durch weinsaure Salze und Silbernitrat.



**Prüfung.** Diese beschränkt sich nach dem Arzneibuch auf den Nachweis von Schwefelsäure, Calcium, Traubensäure, Metallen und feuerbeständigen anorganischen Substanzen.

1) Schwefelsäure, von der Fabrikation herrührend, verursacht das Feuchtwerden der Weinsäurekrystalle und ebenso des aus diesen dargestellten Pulvers. Zur Prüfung wird 1 g Säure in 10 ccm Wasser gelöst und zu der Lösung etwas (4 bis 5 Tropfen) Baryumnitratlösung gegeben. Eine etwa entstehende weisse Trübung oder ein ebensolcher Niederschlag, durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure nicht verschwindend, zeigt Baryumsulfat an, mithin die Gegenwart von Schwefelsäure.

2) Calcium kann entweder als Sulfat oder als Tartrat vorhanden sein. Im ersteren Falle würde Baryumnitrat bereits eine Reaktion hervorgerufen haben.

Zum Nachweis von Calcium wird ebenfalls die 10procentige Weinsäurelösung benutzt, indem zu 10 ccm derselben 4 bis 5 Tropfen Ammoniumoxalatlösung zugesetzt werden. — Sind Calciumsalze zugegen, so scheidet sich das in Weinsäure nur wenig lösliche Calciumoxalat als weisse Trübung oder weisser Niederschlag ab.

Schärfer ist die Reaktion, sobald vor Zugabe des Ammoniumoxalats die Weinsäurelösung durch Ammoniak abgestumpft wird, da Calciumoxalat in freier Weinsäure nicht absolut unlöslich ist. — Eine mehr als Spuren Calciumsulfat enthaltende Weinsäure löst sich auch nicht ganz klar in Weingeist.

3) Traubensäure ev. mehr als Spuren Oxalsäure werden durch Gipswasser in der mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion neutralisirten Lösung (1 = 10) nachgewiesen. Oxalsäure kann nur zufällig als Verunreinigung vorkommen. 10 g einer 10procentigen Weinsäurelösung erfordern zur Sättigung 2,267 g officinelle Ammoniakflüssigkeit. Wägt man statt der letzteren Menge zu 10 g Weinsäurelösung 2,1 g Ammoniak, mischt dann etwa das gleiche Volumen der Flüssigkeit an Gipswasser zu, so entsteht, sobald Traubensäure oder Oxalsäure vorhanden ist, ein weisser Niederschlag der betreffenden Calciumsalze. Zu beachten ist, dass, da die Lösung schwach sauer reagiren muss, man sich nach dem Zusatz des Ammoniaks zu überzeugen hat, dass Lackmuspapier schwach geröthet wird, weil sonst auch durch etwa vorhandenes oder gebildetes Calciumtartrat eine Trübung oder ein Niederschlag entstehen würde — wenn auch erst nach längerer Zeit, da Ammoniaksalze die Fällung verzögern, aber nicht ganz verhindern.

Liegt Weinsäure in Krystallen vor, so erkennt man die Traubensäure schon an der milchweissen Beschaffenheit der Krystalle, während die Weinsäurekrystalle durchscheinend sind.

4) Von Metallen können Blei, Eisen und Kupfer vorhanden sein. Zur Prüfung wird ebenfalls eine mit Ammoniak fast neutral gemachte 10procentige, wässrige Lösung der Säure wie zu der vorigen Prüfung benutzt, zu der hier Schwefelwasserstoff gegeben wird. Ist Blei oder Kupfer gegenwärtig, so erscheint entweder eine Braunfärbung bei geringen Mengen, oder ein schwarzer Niederschlag von Metallsulfid, sobald grössere Quantitäten vorhanden sein sollten. Eisen dagegen giebt unter diesen Umständen eine mehr oder minder intensive Grünfärbung (s. unter Eigenschaften). Ueber das Vorkommen von metallischem Blei vergl. unter *Acidum citricum* S. 82.

5) Feuerbeständige, anorganische Substanzen können Calcium, Aluminium, Kalium (von unzersetzttem Weinstein herrührend) sein. Das Veraschen von 0,5 g Weinsäure, von der man, sobald Krystalle vorliegen, eine Durchschnittsprobe entnahm, geschieht entweder über freier Flamme im offenen Platintiegel oder auf einem Platindeckel. Hierbei schmilzt zunächst die Säure, bräunt sich mehr und mehr, die Masse bläht sich auf und verkohlt. Beim weiteren Erhitzen wird die Kohle völlig verbrannt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, während bei Gegenwart der angegebenen Substanzen eine weisse

oder graue Asche hinterbleibt, die sich in Säuren unter Aufbrausen löst, von Weinstein oder Calciumtartrat herrührend, welche beim Verbrennen in Kaliumkarbonat, bez. Calciumkarbonat übergehen. Calciumsulfat bleibt als solches zurück, Aluminium als Thonerde,  $Al_2O_3$ . Spuren eines Rückstandes werden sich stets bemerkbar machen, weshalb das Arzneibuch auch nur von einem „nicht wägbaren“ Rückstand spricht.

Wenn auch dieser Begriff nicht ziffernmässig festgelegt ist, so ist man stillschweigend dahin übereingekommen, dass unter „nicht wägbare“ eine Menge von 0,005 g und weniger zu verstehen sei.

**Aufbewahrung.** Dieselbe geschieht in verschlossenen Glasgefässen an einem kühlen Orte. Lösungen der Weinsäure sind nicht längere Zeit haltbar, da sich in ihnen, wie in denen der Tartrate, bald Schimmelpilze ansetzen.

Volumgewicht der Weinsäurelösungen bei  $+15^\circ$  (Gerlach).

Volum- Gewicht	Proc. $C_4H_6O_6$	Volum- Gewicht	Proc. $C_4H_6O_6$	Volum- Gewicht	Proc. $C_4H_6O_6$
1,0045	1	1,0969	20	1,2078	40
1,0090	2	1,1072	22	1,2198	42
1,0179	4	1,1175	24	1,2317	44
1,0273	6	1,1282	26	1,2441	46
1,0371	8	1,1393	28	1,2568	48
1,0469	10	1,1505	30	1,2696	50
1,0565	12	1,1615	32	1,2828	52
1,0661	14	1,1726	34	1,2961	54
1,0751	16	1,1840	36	1,3093	(ge- 56
1,0865	18	1,1959	38	1,3220	sättigt) 57,9

**Das Pulvern der Weinsäure-Krystalle.** Von dem Pulver der Weinsäure verlangt man, dass es fein und sehr weiss sein soll. Beim Zerstossen in einem metallenen Mörser wird das Pulver durch Metall verunreinigt, daher schmutzig und unansehnlich. Die Pulverung muss deshalb in einem steinernen oder porzellanenen Mörser vorgenommen werden, welche Arbeit etwas schwer fällt, weil die Krystalle sehr hart sind. Um vieles leichter ist die Pulverung, wenn man die Weinsäurekrystalle in einer porzellanenen Schale mit  $\frac{1}{2}$  Th. kochendem Wasser übergiesst, die Lösung unter beständigem Umrühren mit einem Porzellanstabe bis zur Trockne abdampft und diese krümlische, aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse im Mörser zu feinem Pulver zerreibt. Hierbei allen Staub abzuhalten, ist selbstverständlich.

Die **Anwendung** der Weinsäure ist im Ganzen dieselbe wie diejenige der Citronensäure, welche letztere jedoch in Betreff ihres milderen sauren Geschmackes in Limonaden vorgezogen wird. Da die Citronensäure mit Natriumbikarbonat leicht feucht werdende Mischungen giebt, so wird zu Brausepulvern meist Weinsäure genommen. Längere Zeit oder in starken Dosen genommen, greift die freie Weinsäure die Verdauungswege an und erzeugt Blutleere. Dosis 0,1—0,5 g in verdünnter Lösung mit Zucker. Weinsäure Alkalien werden im Organismus zu Alkalikarbonaten verbrannt, daher machen Alkalitartrate das Blut alkalisch.

Vidal empfiehlt die Weinsäure als Zerstörungsmittel der Pseudomembranen bei Diphtherie. Sie verwandelt dieselben in gelatinöse Massen und erleichtert auf diese Weise die Abstossung derselben. Er wendet eine Lösung von 10 Th. Weinsäure in 15 Th. Glycerin und 25 Th. Pfefferminzwasser an. Nach etwa 3 Stunden der Anwendung sollen die kranken Theile mit Citronensaft gereinigt werden.

Die Wirkung der Weinsäure stimmt auch mit derjenigen der Citronensäure überein, nur ist ihr Geschmack weniger angenehm, sie ist aber bedeutend billiger im Preise. Die Brausepulver mischt man jetzt häufig aus der granulirten Weinsäure, *Acid. tartaric. granulatam*, welche zu billigem Preise zu erlangen ist.

Technische Verwendung findet Weinsäure in der Färberei zu Aetzbeize für Türkischroth.

## Acidum trichloraceticum.

Trichloressigsäure. Acide trichloracetique. Trichloracetic acid.

Farblose, leicht zerfliessliche, rhomboedrische Krystalle von schwach stechendem Geruche und stark saurer Reaktion, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, bei etwa 55° schmelzend, bei etwa 195° siedend und ohne Rückstand sich verflüchtigend. Die Krystalle entwickeln, mit überschüssigem Natriumkarbonat erwärmt, Chloroform.

10 ccm der wässerigen Lösung (1=10), mit 2 Tropfen Zehntel-Normal-Silbernitratlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübt werden. Vorsichtig aufzubewahren.

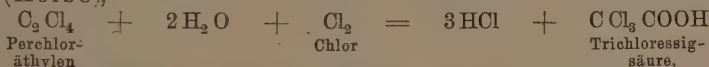
**Geschichtliches.** Die Trichloressigsäure wurde 1839 von Dumas durch Chloriren der Essigsäure gewonnen; Kolbe studirte sie näher und zeigte ihre Entstehung aus wasserfreiem Chloral durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure. Clermont gab 1871 und 1885 zwei Vorschriften, sie aus Chloralhydrat darzustellen.

**Bildung und Darstellung.** Trichloressigsäure entsteht nach mehreren interessanten Bildungsweisen, von denen die zuerst angeführte grundlegend für die Entwicklung der Substitutionstheorie gewesen ist: Sie entsteht:

1. durch Einwirkung von Chlorgas auf konc. Essigsäure im Sonnenlichte (Dumas),



2. durch Einwirkung von Chlor auf Perchloräthylen bei Gegenwart von Wasser (Kolbe),



3. durch Oxydation von wasserfreiem Chloral mittels rauchender Salpetersäure (Kolbe),



Fig. 45.

4. durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (z. B. rauchender Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat) auf Chloralhydrat (Clermont, Seubert). Für die praktische Darstellung kommt heute nur die Oxydation des Chlorhydrates mittels rauchender Salpetersäure in Betracht.

**Darstellung.** In einem Rundkolben von etwa 600 cm Fassungsvermögen erhitzt man 200 g Chloralhydrat mit kleiner Flamme über einem Drahtnetze zum Schmelzen.





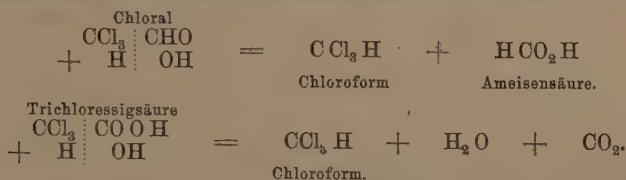
Die Aether der Trichloressigsäure entstehen durch Erhitzen von Trichloressigsäure mit den betreffenden Alkoholen, event. unter Einwirkung gasförmiger Salzsäure; der Aethyläther bildet sich schon beim Auflösen der Säure in Aethylalkohol. Indessen haben diese Aether praktisch wenig Wichtigkeit.

Von Umsetzungen bez. Zersetzungen der Trichloressigsäure sind nachstehende wichtig:

Durch Reduktionsmittel, z. B. Natriumamalgam, wird sie wieder in Essigsäure zurückgeführt:



Beim Erhitzen mit Lösungen von kohlensauen Alkalien wird sie in Chloroform und Kohlensäure gespalten (Chloralhydrat zerfällt dabei in Chloroform und Ameisensäure):



Da die Zersetzung sehr viel schwieriger erfolgt als beim Chloralhydrat, so muss sehr viel länger erhitzt werden als bei diesem, und selbst unter diesen Verhältnissen ist beim Versuch im Reagensglase keine Trübung zu bemerken und das Chloroform durch den Geruch nur schwierig nachzuweisen.

Wird Trichloressigsäure mit ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) erhitzt, so tritt zunächst Spaltung in Kohlensäure und Chloroform ein, durch weitere Einwirkung des Aetzkalis auf das Chloroform entsteht alsdann noch Ameisensäure (s. unter Chloroform). Die Zersetzung erfolgt ebenfalls bei weitem schwieriger als beim Chloralhydrat.

**Eigenschaften.** Trichloressigsäure bildet farblose, durchsichtige, glashelle, hygroskopische Krystalle von äusserst schwachem, etwas stechendem Geruche, von stark saurer Reaktion und noch in starker Verdünnung rein saurem Geschmack. Sie schmelzen bei etwa 55° und siedend bei etwa 195°, doch ist der Schmelzpunkt äusserst schwierig zu bestimmen, weil die Säure beim Einfüllen in die Schmelzpunktsröhrchen und während des Erhitzens in denselben energisch Feuchtigkeit anzieht, wodurch der Schmelzpunkt trotz aller Sorgfalt gewöhnlich bis auf 52° und darunter erniedrigt wird. Sie ist in Wasser und in Aether leicht löslich, ebenso in Alkohol, doch findet in der alkoholischen Lösung sehr bald Bildung von Trichloressigsäureäthyläther statt.

Mit überschüssiger Natriumkarbonatlösung erwärmt, zerfällt die Trichloressigsäure in Kohlensäure und Chloroform, s. vorher. Die nämliche Zersetzung findet nach Seubert schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung statt, weshalb es schwer sein soll, die Trichloressigsäure aus Wasser ohne Verlust zu krystallisiren. Da die Bildung des Chloroforms beim Erhitzen der Trichloressigsäure mit wässerigen Alkalien (oder Wasser) erst bei 100° und auch dann nur sehr langsam erfolgt, so ist das Auftreten von Chloroform beim Reagensglasversuch nur schwierig festzustellen. Es ist vielmehr nothwendig, 20–30 g Trichloressigsäure einem exakten Destillationsversuche zu unterwerfen.

Augenfällige Identitätsreaktionen sind für diese Säure, abgesehen von der Bildung von Chloroform beim Erhitzen mit Natriumkarbonatlösung, welche sie allerdings mit dem Chloralhydrat theilt, nicht bekannt. Allerdings giebt sie beim Erhitzen mit einigen Phenolen, z. B. Resorcin, Färbungen, doch sind diese nicht eigenartig genug.

Vom Chloralhydrat unterscheidet sich Trichloressigsäure dadurch, dass sie durch Natriumkarbonat oder Natronhydrat bei weitem schwieriger zerlegt wird als Chloralhydrat. Ferner reducirt Chloralhydrat in schwefelsaurer Lösung beim Kochen Kaliumpermanganat (wenn auch nur langsam), was Trichloressigsäure nicht thut. Fügt man zu einer deutlich ammoniakalischen Silbernitratlösung

etwas Chloralhydratlösung, so erfolgt beim Erwärmen auf 40–50° Ausscheidung von dunklem Silber (oder Spiegelbildung), während die Flüssigkeit bei Anwendung von Trichloressigsäure unter den nämlichen Bedingungen einige Minuten lang unzersetzt bleibt.

Monochloressigsäure, *Acidum monochloroaceticum*  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ . Farblose Krystalle, schmilzt bei 62° und siedet bei 185–187°. Geht durch Einwirkung von Kali oder Natronlauge in Glykolsäure (= Oxyessigsäure  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ ) über. Dichloressigsäure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$ , farblose, bei 189–191° siedende und unter 0° erstarrende Flüssigkeit.

**Prüfung.** Nach dem Arzneibuche erstreckt sich dieselbe, abgesehen von der Feststellung der physikalischen Eigenschaften und der hier nicht sehr maassgebenden Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes, auf die Feststellung der Abwesenheit von Salzsäure: 10 ccm der wässerigen Lösung (1 = 10) mit 2 Tropfen Zehntel-Normal-Silberlösung versetzt, dürfen nur schwach opalisirend getrübt werden. Eine erhebliche Trübung würde die Anwesenheit von Salzsäure anzeigen und entweder darauf zurückzuführen sein, dass das Präparat mangelhaft dargestellt wurde oder in Zersetzung begriffen ist. Die Reinigung eines solchen Präparates müsste durch Destillation vorgenommen werden.

**Aufbewahrung.** Da Trichloressigsäure sehr hygroskopisch ist, so muss sie vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Da Korke stark angegriffen werden, so sind nur Glasstopfengefässe zu wählen. Wegen ihrer ätzenden Eigenschaften ist die Trichloressigsäure unter den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneistoffen einzureihen. Dagegen ist sie nicht lichtempfindlich.

**Wirkung und Anwendung.** Trichloressigsäure wurde zuerst von Dr. von Stein-Moskau als Aetzmittel bei Nasen- und Rachenkrankheiten empfohlen. Ehrmann-Heidelberg (1890) rühmt sie in Substanz als Aetzmittel bei Hypertrophie der mittleren und unteren Nasenmuscheln, hypertrophischer Tonsillitis und Pharyngitis etc., in 1 proc. Lösung als Adstringens. Nach Liebreich besitzt Trichloressigsäure, innerlich gegeben, auch schwach hypnotische Eigenschaften, was von Anderen in Abrede gestellt wird. Liebreich hat sie innerlich auch zur Erzeugung einer sauren Reaktion des Urins empfohlen. — Die Aufnahme in das Arzneibuch dürfte mit Rücksicht auf die Verwendung des Präparates als Aetzmittel erfolgt sein. Man sei übrigens bei dem Hantiren mit der Trichloressigsäure in Substanz oder in konzentrirten Lösungen vorsichtig, da die Haut ziemlich erheblich von denselben angegriffen wird.

Trichloressigsäure darf als Heilmittel nur in Apotheken feilgehalten oder verkauft werden.

*Acidum trichloroaceticum liquefactum.* Um Trichloressigsäure leichter dispensiren zu können, empfiehlt Vulpius, eine Lösung von 10 Th. Trichloressigsäure mit 1 Th. Wasser vorrätig zu halten. Von dieser Säure wären wie bei der verflüssigten Karbolsäure an Stelle von 10 Theilen = 11 Theile zu nehmen.

## Adeps benzoatus.

### Benzoëschmalz.

1 Theil Benzoëssäure wird in 99 Theilen Schweineschmalz, welche im Dampfbade geschmolzen sind, gelöst.

Der Vorschrift des Arzneibuches ist kaum etwas hinzuzufügen. Um ein haltbares Benzoëschmalz zu erzielen, ist es nöthig, ein vorzügliches, wasserfreies Schweineschmalz und beste Benzoëssäure zu verwenden. Das Erhitzen soll, um Verflüchtigen der Benzoëssäure zu vermeiden, nicht übertrieben lange geschehen. Man erwärmt also eine entsprechende Menge Schweineschmalz auf dem Wasserbade, setzt, nachdem das Schmalz geschmolzen ist, die Benzoëssäure



hinzu und rührt um. Sobald Auflösung erfolgt ist, nimmt man die Schale vom Wasserbade weg und rührt das Benzoëschmalz bis zum Erstarren.

Früher wurde das Benzoëschmalz durch Erwärmen von Schweineschmalz mit Benzoëharz dargestellt, und dieses Präparat stand in dem Ansehen, dem Ranzigwerden weniger unterworfen zu sein, wie das gewöhnliche Schmalz. Wissenschaftlich ist diese durch Erfahrung aufgefundene Thatsache niemals begründet worden. Ob das neue mit Benzoësäure dargestellte, übrigens „etwas plötzlich“ in Erscheinung getretene Präparat die ihm vorausseilende günstige Meinung rechtfertigen wird, muss abgewartet werden.

Da Benzoëschmalz nur dann abgegeben werden soll, wenn es ausdrücklich verordnet wird — und dies dürfte nicht häufig eintreten — so mache man nicht zu viel davon vorrätig.

## Adeps suillus.

Schweineschmalz. Schmalz. Schweinefett. Axungia Porci. Axonge. Graisse de porc. Sain doux. Lard. Hogslard.

Das aus dem frischen, ungesalzenen Zellgewebe des Netzes und der Nierenumhüllung des gesunden Schweines ausgeschmolzene, gewaschene und von Wasser befreite Fett.

Es sei weiss, von schwachem, eigenartigem Geruche, von gleichmässiger, weicher Beschaffenheit, bei 36—42° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzend, welche bei einer Dicke der Schicht bis zu 1 cm farblos ist.

Werden 10 g Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so muss die weingeistige Lösung, nach Zusatz von 0,2 ccm Normal-Kalilauge und nach kräftigem Schütteln, roth gefärbt erscheinen. Kocht man 2 Theile Schweineschmalz mit 3 Theilen Kalilauge und 2 Theilen Weingeist, bis sich die Mischung klärt, so muss dieselbe, bei Zugabe von 50 Theilen Wasser und 10 Theilen Weingeist, eine klare oder nur schwach opalisirende Flüssigkeit geben.

**Abstammung.** Das Schwein (*Sus Scrofa* var.: *domesticus* L.) hat ein Fett von zweierlei Konsistenz. Das eine, der sogenannte Speck, *Lardum*, befindet sich im Unterhautbindegewebe; er ist verhältnissmässig oelenreich und weich. Das andere, welches in der Bauchhöhle in der Nähe der Rippen und Nieren dicke Schichten bildet und unter den Namen: Lendenfett, Flomen, Fliessen, Liesen und Schmeer bekannt ist, ist weit härter. Nur dieses letztere findet pharmaceutische Verwendung. Es besteht aus häutigen Zellen, die das reine Fett einschliessen, und die zur Gewinnung zerrissen werden müssen.

**Gewinnung.** Man entfernt von den möglichst frischbezogenen Fettmassen, welche nicht etwa zum Zwecke ihrer Haltbarmachung gesalzen sein dürfen und möglichst frisch verarbeitet werden müssen, zuerst die grösseren Häute und blutigen Stellen, wäscht das Fett sehr sorgfältig mit Wasser, zerschneidet es und verwandelt es durch Zerhacken oder Zerreiben in einem Mörser in eine breiartige Masse, die man im Dampfbade in einem Gefässe aus Zinn, Porzellan oder emailirtem Eisen erhitzt, nach dem Klarwerden des Fettes kolirt und bis zum Festwerden öfter umrührt. Die sehr gebräuchliche Methode, das Fett vor dem Ausschmelzen nur in Würfel zu zerschneiden, ist nicht anzurathen, da man alsdann zum Ausschmelzen einer erheblich höheren Temperatur

bedarf, durch die das Fett leicht einen sogenannten Bratengeruch annimmt. Wo ein Dampfbad nicht zu Gebote steht, ist es vielfach gebräuchlich, dem Fett vor dem Ausschmelzen eine Quantität Wasser zuzusetzen, das eine zu starke Erhitzung verhindert. Wenn auch dieser Zweck durch den Wasserzusatz erreicht wird, so ist es doch besser, den letzteren zu unterlassen, da ein wasserhaltiges Fett sich schlecht konservirt. Uebrigens schreibt auch das Arzneibuch ausdrücklich ein wasserfreies Fett vor. — Der beim Ausschmelzen des Fettes zurückgebliebene Rückstand, die sogenannten „Grieben“, werden, wo sie nicht als beliebtes Nahrungsmittel Verwendung finden, noch einmal und zwar über freiem Feuer erhitzt und der Rest des Fettes ausgepresst. Dasselbe kann zur Bereitung des *Ungt. pedicular.* Verwendung finden.

Wie oben bereits gesagt, ist nur möglichst frisches Fett zu verwenden, da abgesehen von einer möglichen Verderbniss des Fettes, die Schlächter die Gewohnheit haben, das Fett, um die Haltbarkeit zu befördern, mit Kochsalz einzureiben, welches nur schwierig zu entfernen ist.

Da auch mit aller Sorgfalt vorbereitetes Fett etwas Wasser enthält, so ist nach dem Vorschlage von Hager anzurathen, das Fett nach dem Koliren einen Tag lang an einem circa 50° warmen Orte stehen zu lassen, wobei sich das Wasser gut absetzt, worauf man das klare Fett vorsichtig in die Vorrathsgefässe dekanthirt. Oder man füllt das geschmolzene Fett in Flaschen, verkorkt dieselben und lässt sie zunächst an einem warmen Ort umgekehrt stehen und später das Fett in derselben Lage allmählich erstarren.

Diese Methode ist auch deshalb zu empfehlen, weil so dargestelltes Fett von ausserordentlicher Haltbarkeit ist. Andere zur Entwässerung des Fettes vorgeschlagene Methoden: Erhitzen über 120°, oder Behandeln des geschmolzenen Fettes mit entwässertem Natriumsulfat, Absetzenlassen und Dekanthiren sind wenig zu empfehlen.

**Handelswaare.** Es ist unter allen Umständen anzurathen, das Fett für den pharmaceutischen Gebrauch selbst auszuschmelzen, da das im Handel befindliche nur selten von gehöriger Güte ist. — Am besten ist das in Rinder- oder Schweinsblasen gefüllte. Das aus Amerika (Chicago) in grossen Massen zu uns kommende, in Eimer oder Fässer gefüllte Schmalz ist meist von zu weicher Konsistenz, da man ausser dem Lendenfett auch den Speck dazu verwendet. — Die Jahreszeit, in welcher die Schweine geschlachtet werden, ist von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des Fettes, am festesten ist das im Winter und Frühjahr ausgelassene. Auch die Race, die Fütterung und der Gesundheitszustand des Schweines sind von erheblichem Einfluss; so ist das Schmalz ungarischer Schweine sehr weich. Ein solches Schmalz wird leicht ranzig. Fett von mit Eicheln gemästeten Schweinen ist gelblich.

Da das Arzneibuch ausdrücklich das von gesunden Schweinen stammende Fett verlangt, so ist damit ausgeschlossen die Verwendung des Fettes von trichinösen und finnigen Schweinen, welches bekanntlich zu gewissen technischen Zwecken (Seifenbereitung) zugelassen wird. Da es kein Unterscheidungsmerkmal dafür giebt, ob ein vorliegendes Fett von gesunden oder kranken Schweinen herrührt, so empfiehlt sich schon aus diesem Grunde die Selbstbereitung mindestens des für den Recepturgebrauch bestimmten Schmalzes.

**Eigenschaften.** Das Schweineschmalz des Arzneibuches bildet eine rein weisse, nahezu geruchlose, fettige Masse, von fadem, fettigem Geschmack. Bei Sommertemperatur ist es von der Konsistenz eines dicken Muses, bei Wintertemperatur sehr viel konsistenter, ja bröckelig. Der Schmelzpunkt wird vom Arzneibuch zu 36–42° angegeben, ohne dass zugleich gesagt wird, wie derselbe zu nehmen ist und ob das angeführte Temperaturintervall etwa dem Beginne und dem Ende des Schmelzens entsprechen soll. Nach dieser Unterlassung hört die gemachte Angabe auf, irgend welche diagnostische Bedeutung zu haben. Andere Beobachter geben als Schmelzpunkt des Schweineschmalzes an: 30 bis 35° (Hager), 26–31° (Berzelius), 40,5° (Buff), 42–48° (König), ein Beweis, dass es absolut nothwendig ist, die Bestimmungsmethode einheitlich zu gestalten. Das spezifische Gewicht des Schweineschmalzes (durch verdünnten Weingeist bestimmt) ist bei 15° = 0,931–0,932 (Hager), bei 50° = 0,8818, bei 69° = 0,8811, bei 100° (Wasser von 15° C. = 1) = 0,861 (König).

Beim Erwärmen schmilzt das Schweineschmalz zu einer klaren, in 1 cm dicker Schicht farblosen Flüssigkeit; ein im geschmolzenen Zustande trübes oder nicht farbloses Fett ist verdächtig.

Das Schweineschmalz ist in reinem Zustande gegen Lackmuspapier so gut wie neutral. Es ist in Wasser unlöslich, in Weingeist schwer löslich, dagegen in der Wärme leicht und klar löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Petroleumbenzin und Amylalkohol.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es aus neutralen Fettsäureäthern des Glycerins und zwar aus Oelsäureglycerinäther, Palmitinsäureglycerinäther und Stearinsäureglycerinäther. Aus der Jodzahl 59 berechnet Braconnot den Gehalt an Oelsäureglycerinäther zu 62 Proc. Nach Allen und Thomson soll Schweineschmalz etwa 0,23 Proc. unverseifbare Substanz enthalten.

Erfahrungsmässig unterliegt das Schweineschmalz ebenso wie die übrigen Fette nach längerer Zeit der Aufbewahrung einer Veränderung, welche als Ranzigwerden bekannt und sehr wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, dass die Fettsäuren sich von dem Glycerin trennen und wohl auch gewissen Veränderungen (Oxydation durch den Luftsauerstoff) unterliegen. Die Ursache für diese Erscheinung ist noch nicht ganz sichergestellt. Mikroben sind nach E. Ritsert dabei bestimmt nicht thätig, sondern vielmehr erfolgt das Ranzigwerden durch die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Licht; ein Wassergehalt des Fettes befördert das Ranzigwerden in hohem Grade.

**Aufbewahrung.** Wie schon erwähnt wurde, wird das Schweineschmalz bei Gegenwart von Wasser und durch Einwirkung von Luft und Licht besonders leicht ranzig. Wie ein wasserfreies Schmalz zu gewinnen ist, wurde schon vorher angegeben. Für die Aufbewahrung empfiehlt es sich zunächst, von Gefäßen aus Thon oder Steinzeug völlig abzusehen. Dieselben saugen sich trotz ihrer Glasur voll Fett, welches trotz eifrigsten Reinigens niemals mehr ganz zu entfernen ist und geradezu wie ein Ferment auf das frisch eingefüllte Schmalz wirkt. Am geeignetsten sind Gefäße aus gutem Porzellan, in Ermangelung derer man Glasgefäße benutzen kann, welche dann natürlich an einem vor Licht geschützten Orte aufzubewahren sind.

**Anwendung.** Schweineschmalz ist von Alters her die Grundlage der meisten Salben und Pomaden und wird auch zur Darstellung des Bleipflasters benutzt. In nicht ranzigem Zustande wirkt es auf die Haut reizend nicht ein, in ranzigem Zustande erregt es besonders bei empfindlichen Personen sehr störende Entzündungen. Der Versuch, das Schweineschmalz durch nicht ranzig werdende fettähnliche Substanzen zu ersetzen, kann als gelungen nicht bezeichnet werden.

**Prüfung.** Das Arzneibuch lässt in dem beschreibenden Theile dieses Aufsatzes das weisse Aussehen, die annähernde Geruchlosigkeit und die Klarheit und Farblosigkeit des geschmolzenen Fettes feststellen und sagt mit der letzteren Forderung, dass Substanzen, welche Nicht-Fett sind, besonders Wasser, nicht zugegen sein dürfen. Der kritische Theil fasst ausserdem die Rancidität und das Vorhandensein von unverseifbaren Substanzen in's Auge.

1) Werden 10 g Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst (so muss eine klare, farblose Lösung sich ergeben), 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so muss die weingeistige Lösung nach Zusatz von 0,2 ccm Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln rothgefärbt erscheinen.

Es sollen also weniger freie Fettsäuren vorhanden sein, als durch 0,2 ccm Normalkalilauge neutralisirt werden. Um ein unzweideutiges Ergebnis zu erhalten, ist es nöthig, sich durch einen „blinden Versuch“ von der Neutralität des Weingeistes und des Chloroforms zu überzeugen, bez. die Menge der bei dem „blinden Versuche“ verbrauchten Kalilauge in Abzug zu bringen.



2) Kocht man 2 Th. (10 g) Schweineschmalz mit 3 Th. (15 g) Kalilauge und 2 Th. (10 g) Weingeist, bis die Mischung klar geworden, also völlige Verseifung des Fettes eingetreten ist, so muss dieselbe bei Zugabe von 50 Th. (250 g) (warmem) Wasser und 10 Th. (50 g) Weingeist eine klare oder nur schwach opalisirende Flüssigkeit geben.

Ein pulveriger Bodensatz würde unorganische Verunreinigungen anzeigen, welche allerdings schon vorher, bei Beobachtung des geschmolzenen Schmalzes sich würden zu erkennen gegeben haben. Das Entstehen einer emulsionsartigen Flüssigkeit würde (richtige Verseifung vorausgesetzt) auf die Anwesenheit von unverseifbaren organischen Substanzen (Mineralölen) schliessen lassen. Eine schwache Opalescenz ist zugelassen, womit dem Vorkommen unverseifbarer Substanzen im normalen Schweineschmalz Rechnung getragen ist (s. vorher).

Neuerdings wird Schweineschmalz in grossartigem Maassstabe durch fremde Fette, namentlich die leicht erstarrenden Antheile des Baumwollsamensöles (Cottonöles) verfälscht.

Ein brauchbares Hilfsmittel, um diese Fälschung zu erkennen, ist die folgende, sogenannte Bechi'sche Probe:

10 ccm des filtrirten Schmalzes werden mit 5 ccm Bechi'scher Lösung<sup>1)</sup> vermischt und im Wasserbade  $\frac{1}{4}$  Stunde lang unter öfterem Umrühren erhitzt. Eine eintretende rothe, braune oder schwarze Färbung weist auf Anwesenheit von Baumwollensamenöl hin. Reines Schweineschmalz bleibt unverändert. Durch Ueberhitzen verliert das Baumwollensamenöl die Eigenschaft, die Bechi'schen Silberlösung zu reduzieren. Ueberhitztes Baumwollensamenöl wird demnach von Bechi's Reagens nicht angezeigt.

Welmann's Reaktion. Man löse 1 g des geschmolzenen und filtrirten Fettes in 5 ccm Chloroform, fügt 2 ccm einer Lösung von Phosphormolybdaensäure oder 2 ccm einer Lösung von phosphormolybdaeisäurem Natrium und einigen Tropfen Salpetersäure hinzu, schüttelt kräftig durch und lässt absetzen. Bei Anwesenheit von Baumwollensamenöl färben sich die oberen Schichten der Mischung — in Folge Reduktion der Molybdaensäure — grün. Auf Zusatz von Ammoniak geht die grüne Färbung in Blau über. Die Reaktion zeigt auch überhitztes Baumwollensamenöl an, andererseits aber bewirken andere sehr geringe Verunreinigungen unorganischer und organischer Natur Grünfärbung, so dass die Reaktion nicht als absolut zuverlässig gelten kann.

Für die Beurtheilung der Anwesenheit eines fremden Fettes (auch des Baumwollensamenöls) ist ferner dringend nothwendig die Bestimmung der Köttstorfer'schen Verseifungszahl und der Hübl'schen Jodzahl. Da auf diese beiden Bestimmungen wiederholt wird zurückzugreifen sein, so seien beide hier erledigt.

a) Die **Köttstorfer'sche Verseifungszahl** giebt an, wieviel Milligramme Kalihydrat (KOH) nothwendig sind, um 1 g Fett vollständig zu verseifen.

Man bedarf hierzu zweier sehr genau eingestellter Titrirflüssigkeiten, nämlich  $\frac{1}{2}$ -normaler Salzsäure und  $\frac{1}{2}$ -normaler alkoholischer Kalilauge.

Man wägt auf der chemischen Wage in ein etwa 200 ccm fassendes Kochkölbchen 1—2 g des klaren, geschmolzenen, reinen Fettes ab, fügt 25 ccm Weingeist und 25 ccm der  $\frac{1}{2}$ -normalen weingeistigen Kalilauge hinzu, setzt mittelst eines Kautschukstopfens ein etwa 2 Meter langes, mit Weingeist ausgespültes dünnes Glasrohr (als Rückflusskühler) auf und erhitzt das Kölbchen  $\frac{1}{4}$  Stunde zum Sieden. Nach dem Erkalten fügt man 2—3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, titrirt mit der  $\frac{1}{2}$ -normalen Salzsäure bis zur Farblosigkeit und berechnet die für 1 g Fett zur Verseifung verbrauchten Milligramme Kalihydrat.

b) Die **Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl** beruht darauf, dass die ungesättigten Säuren unter bestimmten Verhältnissen bestimmte Mengen von Jod addiren (die Säuren der Aethylenreihe addiren für jedes Molekül = 2 Atome, diejenigen der Acetylenreihe = 4 Atome Jod), was die Säuren der Essigsäurereihe nicht thun. Man bedarf hierzu:

1. Jodlösung. Man löst einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95procentigen fuselfreien Alkohols und vermischt

<sup>1)</sup> Bechi's Lösung setzt sich zusammen aus: 1 g Silbernitrat, 200 g Alkohol, 40 g Aether und 0,1 g Salpetersäure.

beide Lösungen miteinander. Die so dargestellte Jodlösung darf erst nach 12stündigem Stehen benutzt werden.

2. Natriumthiosulfatlösung enthält im Liter etwa 24 g krystallisirtes Natriumthiosulfat.
3. Reines Chloroform.
4. Jodkaliumlösung 1:10.
5. Stärkelösung, nämlich frisch bereiteten 1procentigen Stärkekleister.

Zur Titerstellung löst man 3,874 g reines Kaliumdichromat zu 1 Liter, lässt hiervon 20 ccm in eine Stöpselflasche fließen, in welche man vorher 10 ccm Jodkaliumlösung mit 5 ccm Salzsäure hatte fließen lassen. Jedes ccm der Kaliumbichromatlösung macht 0,01 g Jod frei, die benutzten 20 ccm daher 0,2 g Jod.

Man lässt nun soviel Natriumthiosulfatlösung zufließen, dass die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, fügt dann etwas Stärkelösung hinzu und tröpfelt von der Natriumthiosulfatlösung noch so viel hinzu, dass die entstandene Blaufärbung eben verschwindet. Nachdem so der Gehalt der Natriumthiosulfatlösung bekannt ist, stellt man auch die Jodlösung auf die Natriumthiosulfatlösung ein.

Versuch. Man bringt von trocknenden Oelen etwa 0,2 bis 0,3 g, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4 g, von festen Fetten 0,8 bis 1,0 g (genau gewogen!) in eine 200 ccm fassende Flasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel, löst in 10 ccm Chloroform und lässt 20 ccm Jodlösung zufließen. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschütteln nicht klar sein, so setzt man eine entsprechende Menge Chloroform zu. Von der Jodlösung muss so viel zugefügt sein, dass die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark braun-gefärbt ist (s. *Oleum Linì*).

Nach Ablauf von 2 Stunden fügt man 10 bis 15 ccm Jodkaliumlösung und 150 ccm Wasser hinzu und lässt so lange Natriumthiosulfatlösung unter Umschwenken zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Nun wird etwas Stärkelösung zugesetzt und mit Natriumthiosulfatlösung bis zur Farblosigkeit titirt.

Das absorbirte Jod wird auf Procente berechnet, d. h. man stellt fest, wie viel Theile Jod 100 Theile Fett oder Oel absorbirt haben. Diese Zahl ist die Hübl'sche Jodzahl.

Für reines Schweineschmalz	für Baumwollensamenöl
Köttstorfer Zahl 196	191—196.
Hübl'sche Jodzahl 59	106.

**Bestimmung des spez. Gewichtes bei 100°.** Man erhitzt filtrirtes Schweineschmalz im Dampfbade auf 100° und bestimmt das spez. Gewicht bei dieser Temperatur mittelst der König'schen Spindel. Reines Schweineschmalz zeigt bei 100° ein spez. Gewicht von 0,861, bei Gegenwart von Baumwollensamenöl ist das spec. Gewicht erhöht.

## Aether.

**Aether.** Aethyläther. Schwefeläther. Vinäther. Naphtha. Aether sulfuricus. Naphtha Vitrioli. Aether depuratus Ph. Austr. et Hung. Aether purus Ph. Brit. Éther. Éther sulfurique. Oxyde d'éthyle. Sulphuric ether.

Klare, farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende und schmeckende, leicht flüchtige, bei 35° siedende, in jedem Verhältnisse mit Weingeist und fetten Oelen mischbare Flüssigkeit. Spez. Gewicht 0,720.

Bestes Filtrirpapier, welches mit Aether getränkt wurde, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm Aether in einer Glaschale sich zeigende feuchte Beschlag darf blaues Lackmuspapier nicht röthen.

Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf sich innerhalb einer halben Stunde nicht gelblich färben.

10 ccm Aether, mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keinerlei Färbung erkennen lassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Der Aether scheint bereits Raimund Lullus (im 13. Jahrhundert) bekannt gewesen zu sein. Erst in der Mitte des 16. Jahrhunderts gab ein Arzt Valerius Cordus in seinem Dispensatorium eine Vorschrift, nach welcher ein Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure durch Destillation das *Oleum Vitrioli dulce* lieferte. Im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts verbesserten Stahl und Hoffmann das Verfahren der Aetherdarstellung, später 1730 stellte Frobenius genauere Untersuchung darüber an und ersetzte den älteren Namen Naphtha durch „Aether“, welches Wort dem Persischen entnommen ist. Endlich im Anfange des jetzigen Jahrhunderts fand der Franzose Boullay (Journ. de Pharm. 1, pag. 97), dass man durch Zufließenlassen von Weingeist zu der kochenden Mischung von Weingeist und Schwefelsäure den Aetherbildungsprozess bis zu einer gewissen Grenze hin kontinuierlich machen könne. Geiger machte 1811 dieses Verfahren in Deutschland bekannter.

Die **Darstellung** des Aethers geschieht heute ausschliesslich in besonderen Fabrikanlagen, in denen die Vortheile der Grossindustrie ausgenutzt werden können. Da die Einrichtungen der Aetherfabriken nicht überall gleiche sind, so müssen wir uns darauf beschränken, die Darstellungsweise in grossen Zügen zu behandeln.

Allgemein benutzt man ein Gemisch von 5 Th. Weingeist und 9 Th. Schwefelsäure, welches erhitzt wird, und zu dem man Weingeist zufließen lässt. Die Aetherbildung beginnt bei einer Temperatur von 135–140°, es destillirt ein Gemisch von Aether und Wasser, die sich in der Vorlage in zwei Schichten trennen, sobald nicht grössere Mengen Alkohol mit übergehen. Der Weingeist darf kein höheres spez. Gewicht als 0,830 haben, weil andernfalls die Einwirkung der Schwefelsäure (Aetherbildung) in Folge zu grosser Verdünnung der Säure mit Wasser bald aufhört. In den Aetherfabriken benutzt man nicht Rohspiritus, sondern vom Fuselöl befreiten Sprit, weil sonst das Produkt durch übelriechende und ebenso schmeckende Zersetzungsprodukte des Fuselöls (Propyl-, Butyl- und Amylverbindungen) verunreinigt werden würde. Der Sprit wird durch Mischen mit 10 Proc. Aether denaturirt. Die Destillation wird unter beständigem Nachfluss des Alkohols Tag und Nacht ununterbrochen fortgesetzt, so lange die Schwefelsäure Aetherbildung bewirkt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeit nicht unter 135° sinke und nicht über 140° steige. Ein Sinken derselben ist ein Zeichen, dass zuviel Alkohol zugelassen ist, welcher dann unzersetzt überdestillirt, wodurch nicht nur Verluste entstehen, sondern der Rohäther auch mehr als nöthig durch Alkohol verunreinigt wird. Steigt dagegen die Temperatur über 140°, so beweist dies, dass Alkohol fehlt; es treten in grösserer Menge Zersetzungsprodukte, wie Schwefeldioxyd, Aethylen u. s. w. auf, welche theils gasförmig entweichen, theils in dem Destillat gelöst bleiben, indess das Säuregemisch durch abgeschiedene Kohle eine schwarze bis braunschwarze Farbe annimmt.

Ausserdem ist darauf zu achten, dass die in Anwendung gebrachte Schwefelsäure frei sei von Salpetersäure und Nitrosulfonsäure ( $\text{SO}_2 < \overset{\text{NO}_2}{\text{OH}}$ ), ferner muss sie mindestens ein spez. Gewicht von 1,835 haben. Im ersteren Falle würde das aus Metall hergestellte Destillationsgefäss angegriffen werden, im zweiten wäre ihre Fähigkeit, Aether zu bilden, nur von kurzer Dauer.

Bei der Einrichtung der Fabrikräume ist zu berücksichtigen, dass, da der Aether wegen seiner leichten Flüchtigkeit und Entzündlichkeit, und namentlich weil Gemische von Luft und Aetherdampf ungemein explosiv sind, ein gefahrbringender Körper ist, die Feuerungsanlagen nicht in dem Fabrikationslokal angebracht werden dürfen, in welchem die Darstellung oder Rektifikation des Aethers vorgenommen wird; überhaupt Vorkkehrungen getroffen werden, um das Umsichgreifen eines Feuers zu verhindern. Die Räume müssen deshalb von starken, massiven Mauern umschlossen und überwölbt sein, Thüren sind von Eisen herzustellen, die zum Auffangen des Destillats, wie die zum Aufbewahren des fertigen Fabrikats bestimmten Gefässe sind aus Metall (verzinntem Kupfer) zu fertigen. Ferner wird der bei der Destillation aus der Kühl-



schlange abfliessende Aether direkt in einem mit dem Fabrikationsraume durch ein Rohr verbundenen, durch ein Fenster erhellten Keller, in welchem das Sammelgefäss aufgestellt ist, aufzufangen. Sämmtliche Räume werden Nachts von aussen erleuchtet, und freie Flammen sind selbstverständlich verboten. Das Sammelgefäss ist derartig eingerichtet, dass es in seinem obern Theile ausser der Einflussöffnung ein zweites langes Rohr trägt, welches nach aussen mündet, um die durch mangelhafte Kühlung etwa nicht verdichteten Aetherdämpfe (ebenso die auftretenden Gase) bis möglichst über das Dach der Fabrikanlage zu führen. Diese Dämpfe sind aus den vorher angegebenen Gründen besonders zu fürchten.

Glasgefässe zur Aufnahme des Aethers oder als Reservoir für Alkohol sind wegen ihrer Zerbrechlichkeit und der leichten Entzündlichkeit ihres Inhalts ausgeschlossen. Alle derartigen Behälter sind theils mit Röhren an der Aussenseite (Standzeiger) oder mit Schwimmern versehen, von denen letztere so eingerichtet sind, dass durch Uebertragung auf einer in Rollen laufenden Schnur der Stand der Flüssigkeit an einer auch ausserhalb des Standortes angebrachten Skala abgelesen und dadurch der Gang der Fabrikation kontrolirt werden kann.

Die Destillationsapparate zur Darstellung des Rohäthers sind aus Blei, diejenigen zur Rektifikation gewöhnlich aus Kupfer gefertigt. Die Verwendung des Bleies geschieht deshalb, weil dies ausser Platin, Gold u. s. w. verhältnissmässig am wenigsten von Schwefelsäure angegriffen wird. Der Helm der Blase wird durch Ringe und Schrauben an der Halsöffnung der letzteren luftdicht befestigt. Gewöhnlich ist das die Blase mit Weingeist speisende Reservoir mit zwei Abflussröhren versehen, von denen die eine benutzt wird, die zweite in Reserve bleibt für Fälle, in denen die benutzte in Folge von Verstopfung oder Undichtheit defekt geworden.

Die Kühltonne, an welcher Ab- und Zufussrohre für warmes und kaltes Wasser angebracht sind, enthält in ihrer Mitte ein schlangenförmig gewundenes Kühlrohr von Blei, dessen Abfluss mit der Zuleitungsröhre des Sammelgefässes verbunden ist. Ein Thermometer, dessen Quecksilbergefass bis in das siedende Säuregemisch reicht, steckt in der Bleiblaste und ragt mit seinem oberen Theile zur Beobachtung der Destillation heraus. Bei gut geleitetem Betriebe muss dem Volumen nach ebensoviel Rohäther gewonnen werden, als Alkohol verbraucht war; die angebrachten Standzeiger oder Schwimmer ermöglichen, dass zu jeder Zeit die Kontrolle ausgeübt werden kann.

Bei Anwendung von hochprocentigem Alkohol und starker Schwefelsäure wird durch 1 Th. der letzteren die 7–8fache Menge Alkohol ätherificirt. Sinkt die Temperatur des siedenden Säuregemisches trotz verminderter Alkoholzufuhr, so ist dies ein Zeichen, dass die Wirkung der Säure aufgehört hat. Man destillirt dann den letzten Rest Aether ab, unterbricht und giebt eine neue Füllung.

Da bei der Darstellung des Aethers sich ausser diesem und Wasser stets noch Schwefeldioxyd, Aethylen und mehrere andere Nebenprodukte bilden, welche das Fabrikat verunreinigen, so muss der erhaltene Rohäther gereinigt werden, was in einer zweiten Operation, durch Rektifikation geschieht.

Zunächst wird der Rohäther von dem etwa auf dem Boden des Sammelgefässes angesammelten Wasser getrennt und in ein mit Rührvorrichtung versehenes Waschgefäss gebracht, in welchem sich Kalkmilch befindet. Beim Mischen entzieht diese dem Aether die schweflige Säure und einen Theil des Alkohols, der in mehr oder minder grosser Menge unzersetzt mit übergegangen war. Bei Anwendung von verdünnter Natronlauge wird die Waschflüssigkeit auch wohl noch auf Natriumsulfit verarbeitet.

Der entsäuerte Aether wird in den Rektifikationsapparat gebracht, aus dem er mittels Dampf einer fraktionirten Destillation unterworfen wird. Der Apparat muss einen solchen Rauminhalt haben, dass er die an einem Tage producirte Menge Rohäther (ca. 1500–1800 kg) zu fassen vermag. Derselbe hat einen stumpfkegelförmigen Deckel, an dessen höchstem Punkte das Dampfableitungsrohr ansetzt, neben diesem befindet sich ein Thermometer, das mit seinem unteren Theile in Dampf steht. Das Dampfableitungsrohr gabelt sich in zwei durch Hähne absperrbare Röhren, von denen die eine unmittelbar zu dem Kondensator, die andere zu einem mit Holzkohlenstückchen gefüllten Reinigungscylinder führt, dessen Erwärmung durch ein im Innern angebrachtes, spiralig gewundenes Dampfrohr bewirkt wird. Die von dem Rektifikationsapparate kommenden Dämpfe treten zunächst in den Reinigungscylinder ein, in welchem sie das in dem Rohäther ebenfalls noch enthaltene und mit übergehende Weinöl zurücklassen, von da gelangen sie in den Kondensator, worin sich mitgerissener Alkohol und Wasser verdichten, und gehen dann in den Kühlapparat, um hier als reiner Aether abzufließen.

Die Rektifikation wird nach dem Stande des Thermometers geleitet, das, so lange Alkohol und Wasser nicht mit übergehen, 35° zeigt. Sobald das Quecksilber weiter

zu steigen beginnt, lässt man die Dämpfe nicht mehr in den Reinigungscylinder, sondern direkt in den Kondensator treten, wechselt die Vorlage und fängt das zwischen 35 und 80° übergehende Destillat, das neben Aether besonders Alkohol enthält, für sich auf, ebenso den dann weiter zwischen 80 und 100° destillirenden Nachlauf, welcher aus verdünntem Alkohol besteht. Aus den beiden letzten Fraktionen werden Aether und Alkohol durch Destillation getrennt.

Bei der Rektifikation des Aethers sind besonders die vorher angegebenen Vorsichts-massregeln zu beobachten, weil hierbei sich eine grössere Menge Aether in dem Fabri-kationsraume befindet, als bei der Darstellung des Rohäthers, bei welcher nur der sich allmählich bildende und der dampfförmig fortgeführte Aether in Betracht kommen kann. Daher ist auch gerade bei der Rektifikation auf vorzügliche Beschaffenheit der Geräthe und sorgfältigen Verschluss des Rektifikationsapparates zu achten.

Da die in zwei Theile zerfallende Aetherfabrikation umständlich und in Folge un-vermeidlicher Verluste auch kostbar ist, so hat man Apparate konstruirt, um ein brauch-bares, wenn auch nicht absolut reines Präparat, in einer Operation herzustellen.

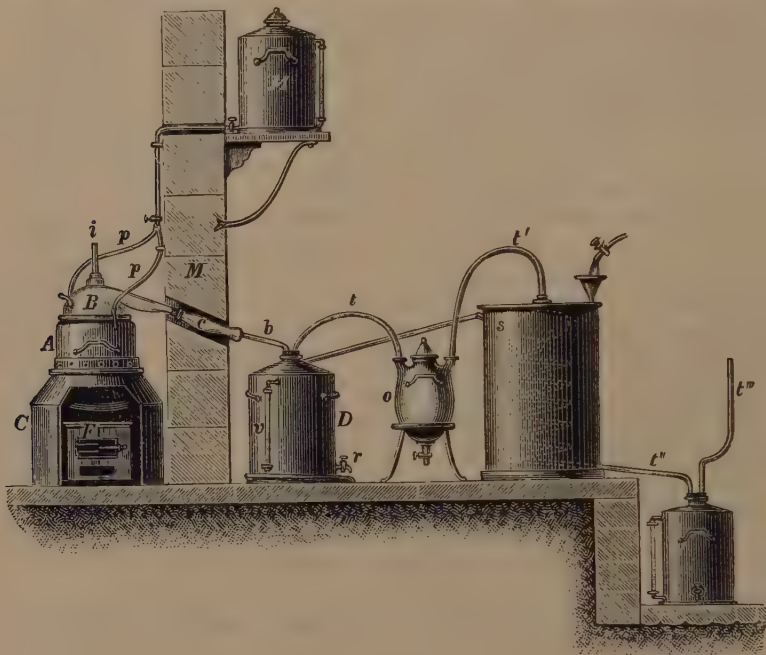


Fig. 46.

Einen hierzu zweckdienlichen Apparat hat Soubeiran angegeben, den vorstehende Fig. 46 wiedergiebt. A ist eine aus starkem Kupfer gefertigte, innen verzinnte Blase von etwa 60 Liter Inhalt, zur Aufnahme des Alkohol-Schwefelsäure-Gemisches, deren unterer Theil in einem eisernen Mantel C hängt, unter welchem sich der Ofen F befindet. Die beiden Röhren pp führen aus dem Reservoir M gleichzeitig oder abwechselnd Weingeist in die Blase und tragen an ihrem unteren Ende Glasröhren, welche einige Centimeter über dem Boden der Blase endigen. Etwa in  $\frac{1}{3}$  der Höhe über dem Boden liegt ein aus Blei gefertigter Siebboden, welcher dazu dient, die vom Boden aufsteigenden Alkoholdämpfe zu vertheilen und sie dadurch mit der Schwefelsäure inniger in Berührung zu bringen. In den Helm B ist eine nach innen durchlöchernte Bleiröhre eingelöthet, in die ein Thermometer i bis unter den Stand des Alkohol-Säuregemisches luftdicht eingefügt ist. Die Blase ist von dem Kühlraum durch eine  $\frac{1}{2}$  Meter starke Mauer M getrennt, die von einer Oeffnung für das Ansatzrohr cb durchbrochen ist, welches die Dämpfe zunächst in den kupfernen Kondensator D von etwa 100 Liter Inhalt führt, und der wieder durch das aus dem Kühlfass ablaufende Wasser warm gehalten wird, so dass sich in dem Kondensator Wasser und ein Theil des mitübergehenden Alkohols abkühlen und darin zurückbleiben, während die Aetherdämpfe un-

verdichtet weiter gehen. Glasrohr *v* dient als Standzeiger, der Hahn *r* zum Entleeren des Kondensationsprodukts. Die unverdichteten Aetherdämpfe gehen durch *t* und werden

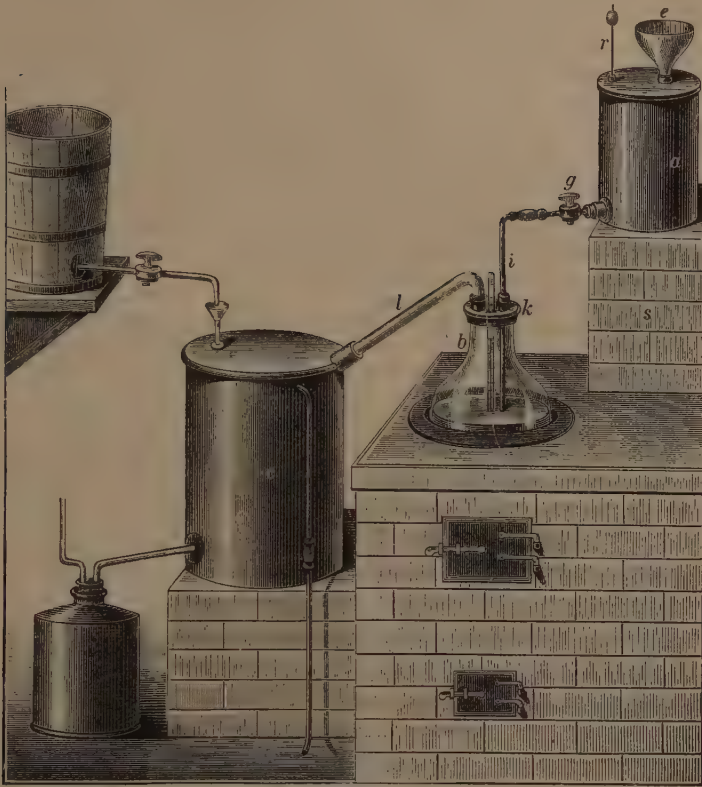


Fig. 47.

bis auf den Boden des Gefässes *O* geleitet, über dem sich ein durchlöcherter Boden befindet, auf welchen soviel granulirte Holzkohle geschüttet ist, dass das Gefäss fast davon angefüllt wird. Die Kohle bindet Weinöl und Schwefeldioxyd, während der Aetherdampf weiter durch *t'* in das Schlangenrohr der Kühltonne *S* dringt und hier verdichtet durch *t''* in dem in einem tiefer liegenden Raume (Keller) aufgestellten Sammelgefässe aufgefangen wird. Letzteres ist mit einem Rohr *t'''* zur Ableitung nicht verdichteter Aetherdämpfe versehen.

Da die Darstellung des Aethers öfter in pharmaceutischen Laboratorien namentlich zu Informationszwecken vorgenommen wird, die Operation selbst, sobald sie mit einigem Geschick und Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln geleitet, völlig gefahrlos verläuft, so ist in Fig. 47 die Abbildung eines zweckdienlichen Apparats gegeben, der wohl an sich bzw. seiner Handhabung verständlich sein dürfte.

*a* ist das Gefäss, welches den Weingeist enthält, mit Schwimmer *r* und Trichter *e* und über seinem Boden mit einem Abzugsrohr versehen ist. Hahn *g* regulirt den Abfluss, das gläserne Verlängerungsrohr *i* reicht in das Alkohol-Säuregemisch, welches sich in dem Kolben *b* befindet. Letzterer steht in einem Sandbade, die Oeffnung ist entweder mit einem dreimal durchbohrten

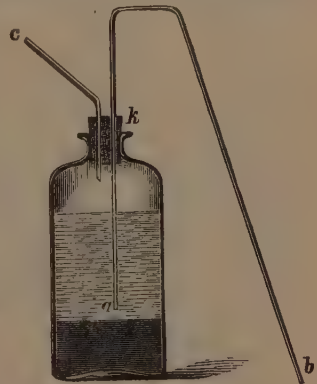


Fig. 48.



Kork oder Bleideckel, welcher auf den Hals des Kolbens übergreift und der mit Leinmehl aufgekittet wird, versehen. In die eine Oeffnung wird ein Bleirohr oder starkes Glasrohr *l* von etwa 25 mm Lichtweite gesteckt und mit der Kühlschlange verbunden, durch die zweite das Alkoholzufussrohr *i* und durch die dritte ein bis in den Kolbeninhalt reichendes Thermometer. Als Vorlage dient ein Gefäss aus Metall, das ein Abzugsrohr trägt. Die Vorlage wird möglichst nicht in dem Arbeitsraum, sondern in einem darunter befindlichen, aber durch ein Fenster genügend belichteten Raum aufgestellt; dieselbe ist durch ein Bleirohr direkt mit der Kühlschlange verbunden. Das Abflussrohr *i* muss an seinem in das Gemisch eintauchenden Ende etwas verengt sein, damit der abfließende Strahl ein gleichmässigerer sei. Ebenso wird entweder durch einen von aussen angeklebten Papierstreifen oder durch aufgeschütteten Sand der Stand der in dem Kolben eben zum Sieden gebrachten Flüssigkeit angemerkt, damit der Arbeiter während der Destillation in der Lage ist, die zuzulassende Menge Alkohol zu kontrolliren. Der Schwimmer besteht aus einem Stück dünnem Draht, an dessen unterem und oberem Ende Korke angebracht sind. Die Heizung des Sandbades geschieht anfangs unter allmählicher Verstärkung des Feuers, bis der Kolbeninhalt in ruhiges Sieden geräth. Holz zur Feuerung zu nehmen, ist, wegen des Temperaturwechsels beim Gebrauch dieses Heizmaterials, zu vermeiden. Auch im Kleinen ist, wie beim Fabrikbetriebe, die Temperatur des siedenden Alkohol-Säuregemisches zwischen 135–140° zu halten. Damit die zu schnelle Bräunung des Gemisches hingehalten werde, ist es praktisch, lose aufgerollten Platindraht in den Kolben zu geben.

Um das Präparat zu reinigen, ist dasselbe in der vorher angegebenen Weise mit Kalkmilch zu behandeln; es geschieht dies in einer Flasche durch öfter wiederholtes, kräftiges Schütteln mit etwa dem vierten Theil Kalkmilch von dem Volumen des Aethers. Letzterer wird nach 2–3 Tagen in ein anderes Gefäss abgehebert (vgl. Fig. 48) und jetzt mit  $\frac{1}{10}$ – $\frac{1}{8}$  seines Volumens mit Wasser ausgeschüttelt, um den vorhandenen Alkohol zu entfernen. Nachdem 4–5 Mal mit Wasser gewaschen worden, wird der Aether in eine trockne Flasche gebracht, in die geschmolzenes Calciumchlorid (circa 2 Theile auf 50 Theile Aether) gethan war, mit dem der Aether unter bisweiligem Schütteln einige Tage in Berührung bleibt, um ihn vollständig zu entwässern. Darauf wird aus einer Retorte im Wasserbade rektificirt.

Bezüglich der Rektifikation des Aethers, wie überhaupt in allen Fällen, wo Aether für sich oder aus einem Gemisch mit anderen Substanzen abgezogen werden soll, ist zu beachten, dass dies niemals in einem Raume vorgenommen werde, in welchem eine Flamme brennt. Man bringt vielmehr das den Aether oder das Aethergemisch enthaltende Geräth (Retorte, Kolben) in ein passendes Wasserbad und giesst, nachdem Retorte oder Kolben mit dem Kühlapparate fest und dicht verbunden sind, warmes Wasser von ca. 60° in das Wasserbad und erneuert dies nach Bedarf. Neuerdings hat man Wasserbäder konstruirt, die unten am Boden von einem dichten Drahtnetz umgeben sind, in welchem ein Bunsenbrenner steht. Die Flamme des letzteren ist auf diese Weise nach Art der Davy'schen Sicherheitslampe verwahrt; die Abkühlung der Aetherdämpfe, welche sich etwa in dem Arbeitsraume verbreiten sollten, unter ihre Entzündungstemperatur vermindert die Feuergefahr, die Dämpfe verbrennen für gewöhnlich nur innerhalb des Drahtnetzes. Auf demselben Princip beruht die Vorrichtung, die man beim Abdunsten von Aether benutzt. Diese besteht darin, dass man die mit Aether beschickten geräumigen Abdampfgefässe (Schalen u. s. w.) in ein angewärmtes Wasserbad setzt, nachdem sie vorher dicht mit einem feinmaschigen Drahtnetze bedeckt oder umgeben wurden. Allerdings muss zur weiteren Sicherheit die Operation entweder unter geschlossenem Abzuge oder in einem besonderen Raume vorgenommen werden.

Nach der Theorie geben 100 Th. absoluter Alkohol 80,4 Th. Aether, in der Praxis ist man mit 70–71 Proc. zufrieden.

Theorie der Aetherbildung. Der Aethyläther ist die zuerst dargestellte Verbindung einer Gruppe von Körpern, die wir mit dem Namen „Aether“ bezeichnen, und hat deshalb kurzweg den Namen „Aether“ behalten. Schon seit Anfang dieses Jahrhunderts versuchte man eine Erklärung für die Bildung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure und für die Gruppierung seiner Elemente. Es soll hier jedoch keine Geschichte der Synthese, son-

dern eine Begründung des heute gültigen Aetherbildungsprocesses gegeben werden.

Bei höherer Temperatur findet Aetherbildung statt durch Einwirkung verschiedener, Wasser entziehender Substanzen auf Alkohol, z. B. durch Phosphorsäure, Arsensäure, Fluorbor, einige Chloride, wie die des Zinks, Zinns, Calciums, Mangans, Eisens u. s. w. Man nannte deshalb im Gegensatz zum Alkohol, der „Aethyloxyhydrat“ war, den Aethyläther noch vor 40 Jahren wissenschaftlich „Aethyloxyd“. Andererseits aber war eine wichtige Thatsache bekannt und zwar die, dass sich beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure Aethylschwefelsäure bilde. Man hatte nach Liebig angenommen, dass diese beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäure zerfalle. Allein es gelang nicht, diese Annahme durch das Experiment zu beweisen. 1851 hob Williamson (Annalen d. Ch. u. Pharm. 77, pag. 37, 73, 81) diese Schwierigkeit, indem er zeigte, dass die Aetherbildung auf zwei, sich gleichzeitig vollziehenden Reaktionen beruhe, nämlich

1) auf der Entstehung von Aethylschwefelsäure und Wasser aus Schwefelsäure und Alkohol:



2) auf der Einwirkung von Alkohol auf Aethylschwefelsäure bei höherer Temperatur unter Wiederherstellung von Schwefelsäure und Bildung von Aethyläther.



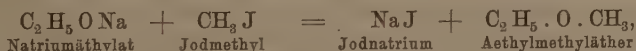
Der Theorie nach müsste also die nämliche Menge Schwefelsäure eine unbegrenzte Menge Alkohol in Aether überzuführen vermögen, weil durch Zufluss von Alkohol zu der regenerirten Schwefelsäure immer wieder Aethylschwefelsäure gebildet werden kann.

In der Praxis aber wird die Schwefelsäure durch das bei der Aetherbildung auftretende Wasser schliesslich so verdünnt, dass sie sich mit dem Alkohol nicht mehr zu Aethylschwefelsäure vereinigen kann.

Einen durchschlagenden Beweis für die Richtigkeit der Theorie Williamson's gaben ferner folgende Fundamentalversuche: Wurde Natriumäthylat mit Jodäthyl in Wechselwirkung gebracht, so entstand ebenfalls Aethyläther,

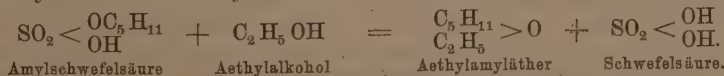


während bei Anwendung von Jodmethyl sich Aethylmethyläther bildete,



Versuche, die dazu führten, dass diejenigen Aether, welche aus zwei gleichen Radikalen zusammengesetzt sind, einfache Aether, zu denen also unser Aethyläther gehört, genannt wurden, während diejenigen Aether, deren Radikale verschieden sind, wie hier beim Aethylmethyläther, gemischte Aether heissen.

Diese letzteren lassen sich auch analog dem Aethyläther darstellen. Z. B. wenn Aethylalkohol auf Amylschwefelsäure einwirkt, entsteht Aethylamyläther:

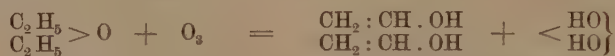


**Eigenschaften.** Aether ist eine klare, farblose, neutrale, sehr leicht bewegliche, äusserst flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von durchdringendem, eigenartig erfrischendem Geruch und Geschmack mit kühlendem,

etwas bitterem Nachgeschmack. Spez. Gewicht 0,720. Siedepunkt  $35^{\circ}$ . Diese Bedingungen sind nur von einem reinen, von Wasser und Alkohol freien Präparate zu erfüllen.

Aether verbrennt mit weisser, mässig leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäure, beim Verdunsten des Aethers unter geeigneten Bedingungen wird starke Abkühlung erzeugt (Anwendung in Eismaschinen). Reiner Aether gefriert bei  $-129^{\circ}$ , leitet Elektrizität nicht. Er ist ein Lösungsmittel für viele organische, wie für unorganische Körper, ebenso für flüchtige und fette Oele, Fette, Harze, Alkaloide, Säuren, Schwefel, Phosphor, Jod, Eisenchlorid u. s. w. Von Paraffin wird Aetherdampf leicht aufgenommen (für Exsiccatoren zu beachten). 1 Th. Aether wird bei  $15^{\circ}$  von 10 Th. Wasser, 1 Th. Wasser von 35 Th. Aether gelöst.

Bis in die letzte Zeit galt Aether als ziemlich beständiger Körper, allein es hat sich herausgestellt, dass derselbe von Licht und Luft leicht zersetzt wird. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd unter diesen Umständen wurde bereits 1863 von Babo nachgewiesen. Diese Bildung ist abhängig von der Einwirkung der Luft und des Lichts, auch ist sie stets begleitet von der Bildung des Vinylalkohols,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{OH}$ , der bis zu einer Menge von 0,5 Proc. im Aether gefunden worden ist.



Anderseits entsteht durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Aether Vinylalkohol, Wasser und Ozon,



und wiederum oxydirt das gebildete Ozon, ebenso der Luftsauerstoff, den Vinylalkohol zu Essigsäure (Erklärung für die oft beobachtete saure Reaktion des Aethers). Ferner lässt sich noch nachweisen, dass jeder, selbst aus reinen Materialien dargestellte Aether, wenn auch kein Wasserstoffsuperoxyd, doch immer kleine Mengen Vinylalkohol enthält.

Beim Abdunsten von Aether auf dem Wasserbade sind wiederholt Rückstände erhalten worden, welche stark explodirten. Nach Cleve bestand ein solcher in einem Falle aus „Aethylperoxyd“.

**Aufbewahrung und Handhabung.** Wegen seiner Flüchtigkeit bewahrt man Aether in gut verschlossenen und mit Leder verbundenen Flaschen an einem kühlen Orte auf.

Weil sich Aether bei jeder Temperaturerhöhung verhältnissmässig stark ausdehnt, mehr wie andere Flüssigkeiten, so dürfen die Flaschen nie ganz, sondern höchstens bis  $\frac{9}{10}$  ihres Rauminhalts gefüllt werden. Die Grösse derselben ist so zu wählen, dass sie gefüllt nicht zu schwer, also bequem zu handhaben sind. Ebenso gewöhne man sich, Aether nie anders als mit Hülfe eines Trichters einzufassen, resp. aus grösseren Flaschen auszugießen!

Nach Vorschrift des Arzneibuches muss Aether auch vor Licht geschützt (in der Officin in gelben oder schwarzen Standgefässen in kleiner Menge) aufbewahrt werden. Direktes Sonnenlicht scheint Wasserstoffsuperoxyd im Aether zu erzeugen (Schobert).

Der grössere Vorrath wird im Keller in einem besondern, vor Licht geschützten Spinde aufbewahrt.

Da das Abfüllen von Aether niemals bei Licht, selbst nicht unter Benutzung einer Laterne — und stellte man diese auch weit ab — geschehen soll, so ist erforderlich, dass der Keller genügend belichtet ist, ebenso das Aetherspind selbst, nachdem man die Verschluss Thür geöffnet hat.

Geschieht es, dass grössere Mengen Aether durch Bruch der Gefässe u. s. w. in Räumen verschüttet werden, so ist durch alsbaldiges Öffnen von Fenstern



und Thüren Zugluft zu schaffen, um die Verdunstung des Aethers zu befördern. Da aber, wie oben angeführt, ein Gemisch von Aetherdampf und Luft ebenso wie Knallgas äusserst explosiv ist, so darf während einiger Zeit der mit Aetherdampf gefüllte Raum nicht mit Licht betreten werden. Es geschehe dies erst dann, wenn kein Geruch nach Aether mehr wahrnehmbar ist.

Bei Abgabe von Aether in grösseren oder auch kleineren Mengen ist der Empfänger jedesmal auf die Feuergefährlichkeit der Substanz aufmerksam zu machen. Auch sind die betreffenden Flaschen mit „feuergefährlich“ zu signiren.

Die passendste Zeit zum Einkauf des Aethers ist die kalte Jahreszeit, weil bei niedriger Temperatur die Spannung des Aetherdampfes, der Druck, den dieser auf die Gefässwandung ausübt, ein erheblich geringerer ist, als bei höherer Temperatur. In der wärmeren Jahreszeit bersten bisweilen die Gefässe (Ballons u. s. w.) auf dem Transport, weil sie dem Druck nicht genügenden Widerstand leisten. Bei  $0^{\circ}$  ist der Druck des Aetherdampfes gleich einer Quecksilbersäule von 183 mm, bei  $10^{\circ}$  schon einer solchen von 286 mm gleich und bei  $20^{\circ}$  steigt dieser Druck auf 433 mm Quecksilbersäule. Ebenso nehmen 1000 Rmth. Aether von  $5^{\circ}$  bei  $20^{\circ}$  den Raum von 1020 Rmth. ein.

Die in der Kälte gefüllten oder die bei niedriger Temperatur von ausserhalb eintreffenden Aetherbehälter müssen daher, sobald sie an einen wärmeren Ort übergeführt sind, durch Aufziehen der Pfropfen gelüftet werden.

Wir halten es für geboten, auf alle die Vorsichtsmaassregeln nachdrücklichst aufmerksam zu machen. Sie sind nicht bloss theoretisch, sondern durch eigene und fremde Erfahrungen eingegeben.

Ferner ist in den letzten Jahren mehrfach die Erscheinung beobachtet worden, dass Aether, namentlich sog. Aether purus, beim Verdampfen der letzten Antheile äusserst heftig explodirte. Schär vermuthet wohl nicht mit Unrecht, dass diese Explosionen infolge Zersetzung von in dem Aether enthaltenem wasserstoffsuperoxyd herrühren. Wir haben oben gezeigt, dass letzteres sich neben Vinylalkohol in Folge Einwirkung von Licht und Luft im Aether bildet, und da kann es kommen, dass ein seltener gebrauchtes, aber länger belichtetes Präparat diese unliebsamen Verunreinigungen in grösserer Menge enthält, als dasjenige, welches rascher verbraucht wurde und jenen Einflüssen nicht ausgesetzt war. Ein Aether, welcher wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol enthält, enthält auch freie Essigsäure (Prüfung s. unten).

Um einen solchen Aether wieder brauchbar zu machen, d. h. von diesen Zersetzungsprodukten zu befreien, verfährt man folgendermassen: Zunächst wird derselbe mit wässriger schwefliger Säure oder einer Lösung von Natriumsulfit mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, einige Zeit geschüttelt und dies innerhalb einer Stunde öfter wiederholt, um das vorhandene wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Dann wird der Aether abgehoben und durch Schütteln (während 24 Stunden zeitweise zu wiederholen) mit Kalkmilch entsäuert. Darauf wird der Aether wieder abgehebert, mittels eines Scheidetrichters werden die letzten Antheile getrennt und über Chlorcalcium entwässert. Dem von letzterem abgessenen Aether setzt man auf je 1 kg etwa 1 g Phenylhydrazin,  $C_6H_5NH.NH_2$ , zu und rektificirt schliesslich aus dem Wasserbade. Phenylhydrazin entzieht dem Aether den vorhandenen Vinylalkohol unter Bildung einer dem Aethylidenphenylhydrazid,  $C_6H_5HN.NHC_2H_5$ , isomeren Verbindung, die mit den Aetherdämpfen nicht flüchtig ist.

Ein derartig gereinigter Aether ist im Dunkeln, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, lange Zeit haltbar und entspricht, sobald er frei von Alkohol war, allen Anforderungen an Reinheit.

**Prüfung.** Die vom Arzneibuche angegebene äussere Beschaffenheit des Aethers nach Ansehen, Geruch und Geschmack, ebenso die Löslichkeit in Weingeist und fetten Oelen wird schon von geringwerthigen Präparaten erfüllt, die im Handel als *Aether rectificatus* und *bisrectificatus* vorkommen. Doch diese Fabrikate genügen den übrigen Forderungen an einen pharmaceutisch brauch-

baren Aether nicht. Befeuchtet man ein Stück Fließpapier mit Aether und lässt denselben freiwillig abdunsten, so darf das Papier keinen fremdartigen Geruch haben, der etwa von Fuselöl und seinen Derivaten stammen könnte. Nur eine wasser- und alkoholfreie Waare zeigt das spez. Gewicht von 0,720 bei 15° und einen Siedepunkt von 35° (siehe Tabelle der spez. Gewichte). Das spez. Gewicht stellt man mittels einer Westphal'schen Wage oder einer Aräometer-spindel fest. Die Feststellung des Siedepunktes geschieht in der Weise, dass man etwa 25 bis 30 g Aether in ein Siedekölbchen von 80—100 ccm Inhalt giebt und das Kölbchen mit einem weichen Kork verschliesst, durch den ein Thermometer gesteckt war. Das Quecksilbergefass (Fig. 2 auf S. 3 diene zur Erläuterung) muss mit seinem oberen Ende dem Abflussrohr des Kölbchens gegenüberstehen. Man verbindet das Kölbchen mit einem Liebig'schen Kühler und setzt es in ein laues Wasserbad. Die zuerst sich verdichtenden Aetherdämpfe haben gewöhnlich eine Temperatur von 34—34,5°, weil das Thermometer noch nicht ganz durchwärmt war, später aber, namentlich am Ende des Versuchs, darf die Temperatur 35° nicht übersteigen, andernfalls sind schwerer flüchtige Substanzen, Alkohol und Wasser, dem Aether beigemischt.

Auf Alkohol prüft man ausserdem noch in folgender Weise: 40—50 Raumtheile Aether werden mit 10 Raumtheilen Wasser ausgeschüttelt, die eine Hälfte der wässerigen Lösung wird mit 2 Tropfen Kaliumdichromatlösung und ebensoviel verdünnter Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt; tritt nach dem Erwärmen und Stehen eine Grünfärbung (Chromisulfat) ein, die sich schärfer beobachten lässt, wenn man gegen weisse Unterlage in das Reagensglas von oben hineinsieht, so ist Alkohol zugegen. Zur weiteren Kontrolle benutzt man noch die zweite Hälfte der Ausschüttelung, zu welcher ein Tropfen Kalilauge und zwei Tropfen volumetrische Jodlösung gegeben werden. Ein nach dem Erwärmen auftretender Geruch nach Jodoform und sich später ablagernde gelbe Krystallfitter des letzteren beweisen ebenfalls die Gegenwart von Alkohol.

Einen geringen Wassergehalt erkennt man auf die Weise, dass etwa 15 ccm Aether in eine trockne Probirröhre gegeben und dazu etwa 0,2 g Tannin geschüttet werden. Nach dem Schütteln der beiden Substanzen muss sich die Gerbsäure wieder pulverförmig absetzen; eine klebrige Beschaffenheit, Anhaften an die Wandung des Glases beweist, dass der Aether nicht genügend wasserfrei war.

Auf freie Säuren lässt das Arzneibuch wie folgt prüfen: Man bringt 5 ccm Aether auf ein Uhrglas und lässt den Aether freiwillig verdunsten. Durch die stattfindende rasche Verdampfung wird so viel Wärme gebunden, dass sich die Feuchtigkeit der Luft auf dem Uherschälchen in Tröpfchen niederschlägt, die dann bei Gegenwart von Säuren (Essigsäure, entstanden durch Oxydation des Vinylalkohols u. a.) angefeuchtetes blaues Lackmuspapier roth färben.

Wird Aether mit festem Kaliumhydroxyd kürzere oder längere Zeit in Berührung gebracht und tritt dabei eine Gelbfärbung entweder des Aethers oder des Aetzkalis ein, so kann dies durch Vinylalkohol oder aber durch Aldehyd bewirkt sein, infolge Bildung von Aldehydharz. Aldehyd, der allerdings nur selten als Verunreinigung des Aethers vorkommt, lässt sich nachweisen, wenn man zu etwa 10—15 ccm Aether 2—3 Tropfen Silbernitratlösung und 1—2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit giebt und schüttelt. Erscheint beim Stehen Braunfärbung (Reduktion des Silbers), so ist Aldehyd zugegen; Vinylalkohol wirkt nicht reduzierend auf alkalische Silberlösung.

Eine ungleich schärfere Prüfung als die des Arzneibuches lässt sich mittels einer alkalischen Lösung von Quecksilbermonoxychlorid,  $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ , auf Vinylalkohol ausführen, und da es durch dieses Reagens leicht gelingt, den Aether von dieser Verunreinigung zu befreien und ihn bei einigermaßen sorgfältiger Aufbewahrung vor diesem Zersetzungsprodukt zu bewahren, so sollte die nachfolgende Methode den Vorzug verdienen:

Man löst zur Herstellung des Reagens 50 Theile Kaliumbikarbonat in 200 Theilen Wasser, mischt diese mit einer Lösung von 3 Theilen Quecksilberchlorid in 50 Theilen Wasser, schüttelt, lässt 2—3 Tage in der Kälte stehen und filtrirt. Wird der zu untersuchende Aether mit etwa einem gleichen Raumtheil jener Lösung einige Zeit recht kräftig geschüttelt, so entsteht, sobald Vinylalkohol zugegen war, nach 20—30 Minuten ein voluminöser, weisser Niederschlag von

Vinylquecksilberoxychlorid,  $C_2H_3O.Hg.O.HgCl_2$ . Filtrirt man den Niederschlag ab und erhitzt ihn mit Alkalilauge, so schwärzt er sich (Archiv der Pharm. 27. Bd. Heft 21. 1889.)

Die Prüfung des Arzneibuches mit 10procentiger Jodkaliumlösung bezieht sich, da an Chlor, Brom, Eisenchlorid nicht gut zu denken ist, auf Wasserstoffsperoxyd, weil ein Aether, welcher letzteres enthält, namentlich bei Gegenwart von Essigsäure, Jod aus Jodkaliumlösung freimacht. Das freigemachte Jod färbt die Lösung gelb und gekochte Stärke (ebenso Jodzinkstärkelösung) blau. Die Reaktion wird in einem kleinen Stöpselfläschchen in den angegebenen Verhältnissen angestellt; das Gemisch darf zur weiteren Beobachtung nicht in's direkte Sonnenlicht gestellt werden, weil sich in diesem Falle Wasserstoffsperoxyd und ebenso auch Vinylalkohol (siehe oben) erst bilden würden.

**Anwendung.** Die Aerzte Jackson und Morton zu Boston wendeten den Aether zuerst als Anaestheticum an. In der Pharmacie wird er zur Darstellung des *Spiritus aethereus*, vieler Tinkturen, bei der Bereitung der Gerbsäure etc. gebraucht. Im Handverkauf wird er häufig für technische Zwecke als Mittel zum Entfernen von Fettflecken, als Lösungsmittel von Harzen in der Lackbereitung gefordert. Beim Abgeben hat man den Empfänger an die leichte Entzündlichkeit des Aethers zu erinnern.

Aether ist ein äusserst wichtiges Medikament und innerlich in mässigen Gaben in solchen Fällen anzuwenden, in denen man augenblicklich eine Erleichterung oder Beseitigung krampfhafter oder nervöser Zustände wünscht. In Einzelgaben von 10 bis 20 Tropfen, in Tagesgaben von 2—3 g wendet man ihn an bei Hysterie, Krämpfen, Konvulsionen, krampfhaftem Schluchzen, neurotischen Zufällen und unterstützt damit die Wirkungen der Valeriana, des Castoreums und anderer krampfstillender Mittel. Bei Gallensteinleiden wirkt der Aether auffallend, ohne dass man die Wirkung erklären kann. Man gebe den Aether nie allein, sondern verdünnt mit Weingeist, Tinkturen, Sirupen etc.

Eine subkutane Anwendung ist mehrmals versucht worden. Soltmann empfahl 1—2 Spritzen (0,75—1,5 g) zur Injektion in gefährlichen Stadien der Cholera infantum.

Aether ist ferner ein topisches Anaestheticum, indem es verdampfend Kälte bis zum Gefrierpunkt erzeugt, besonders wenn er in Staubform (mittels eines Verstäubers) in Anwendung kommt. Auf schmerzhafteste Stellen des Körpers geträufelt, lindert er häufig den Schmerz sofort, z. B. bei Migräne.

Viele Aerzte ziehen den Aether dem Chloroform als Anaestheticum vor, weil die Todesfälle in Folge der Anästhesie durch Aether verhältnissmässig seltener sind als nach der Anwendung des Chloroforms. Neuerdings ist die gemischte Narkose von Chloroform mit Aether besonders in Aufnahme gekommen.

Dass bei dieser Verwendung des Aethers in dem Zimmerraum absolut keine Flamme brennen darf, ist zu beachten. Zu Lyon ereignete es sich, dass die Aerzte zu der Operation den Thermokauter Paquelin's (einen das Glüheisen ersetzenden Apparat) anwendeten, und plötzlich standen Patient, Aerzte und Bett eine halbe Sekunde hindurch in Flammen.

Die Aetherperlen, *Perles d'ether* (de Clertan) enthalten in einer linsenförmigen Leimkapsel 4—5 Tropfen Aether. Verschluckt erzeugen sie ein Gefühl der Erfrischung und angenehmer Belegung. Man nimmt diese Perlen zu 2—3—5 Stück. In Frankreich giebt man den Kindern einen Aethersirup, ein Gemisch aus Aether und Weingeist ana 5 g mit 90 g Sirupus Sacchari.

In Nord-Amerika und Grossbritannien gebraucht man häufig den Aether wie bei uns die Säufer den Schnaps und soll sich in Folge des starken Genusses eine chronische Krankheit, der Aetherismus, einstellen, welche mit dem Säuferwahnsinn viele Aehnlichkeit zeigt.

Um Aether dem Wasser zu inkorporiren, bediente man sich des Walrats (Ceta-



ceum). Man löst 1 Th. Walrat in 25—30 Th. Aether, giesst diese Lösung in das Wasser und schüttelt schnell und kräftig einige Minuten durcheinander.

*Aether gelatinatus* ist eine durch Schütteln aus 1 Volumen frischem Hühnereiweiss und 4 Volumen Aether bewirkte Mischung in Form einer durchscheinenden Gelatine.

## Aether aceticus.

**Essigäther. Aethylacetat. Essigsäures Aethyl. Essigsäure-Aethyläther. Essigsäureäther. Essignaphtha. Acetas aethylicus. Naphtha Aceti. Éther acétique. Naphte acétique. Acetic ether. Éter acético Hisp. Ether aceticu Rom.**

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm erfrischendem Geruche, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, bei  $74-76^{\circ}$  siedend. Spez. Gew. 0,900—0,904. Blaues Lackmuspapier darf durch Essigäther nicht sofort geröthet werden. Bestes Filtrirpapier, mit Essigäther getränkt, darf gegen Ende der Verdunstung einen Geruch nach fremden Aetherarten nicht abgeben. — Wird 1 Raumtheil Essigäther mit 1 Raumtheile Wasser von  $15^{\circ}$  kräftig geschüttelt, so darf die Raummenge des letzteren höchstens um den zehnten Theil zunehmen. Wird 1 Raumtheil Essigäther auf 1 Raumtheil Schwefelsäure geschichtet, so mache sich eine gefärbte Zone nicht bemerkbar.

**Geschichtliches.** Eine Vorschrift zur Darstellung von Essigäther wurde zuerst 1759 durch den Grafen Lauragais bekannt, nach welcher man gleiche Theile aus Grünsapn destillirter Essigsäure und Weingeist der Destillation unterwarf. Im Jahre 1781 gab Voigt bereits eine rationellere Vorschrift, nach welcher man 8 Th. Kaliumacetat mit einem Gemisch aus 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist aus einer Glasretorte destillirte. Fiedler benutzte 1784 dazu das Bleiacetat. Hermbstädt und Remler stellten dann den Essigäther durch Destillation aus einem Gemisch von concentrirter Essigsäure und Weingeist dar. Die Möglichkeit der Essigätherbildung aus diesem Gemisch war schon von Scheele bestritten, welcher zu diesem Prozess die Gegenwart von freier Schwefelsäure unumgänglich nothwendig hielt. Buchholz (1805), dann etwas später Schulze und Lichtenberg vertheidigten auf Grund ihrer Erfahrungen die Ansicht Scheele's. Später destillirte man den Essigäther aus entwässertem Natriumacetat, welches mit einem Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und Weingeist übergossen war. Von der Ansicht befangen, dass das spez. Gewicht des Essigäthers sich demjenigen des Aethers nähern müsse, und sich dieses durch Verwendung einer grösseren Menge Weingeist erreichen lasse, war der in den Apotheken bis zum Jahre 1862 gehaltene Essigäther ein Gemisch aus Weingeist und Essigäther. Anfangs der 50er Jahre hatten Becker und Marsson, zwei verdiente Apotheker, versucht, den Essigäther entsprechender den Grundsätzen der Chemie darzustellen und erhielten einen Essigäther, dessen Eigenschwere über 0,904 hinausging. Hager versuchte 1852 bis 1853 die Darstellung eines weingeist- und wasserfreien Aethers unter Anwendung von Natriumacetat, Schwefelsäure und Weingeist in streng stöchiometrischen Verhältnissen, mit dem glücklichen Griffe, die Destillation aus dem Wasserbade vorzunehmen, und erhielt einen Essigäther von 0,9043 spez. Gewicht bei  $17,5^{\circ}$  C. (Hager's Kommentar zu den neuesten Pharmakopoën Norddeutschlands, 1855.)

**Darstellung.** Im Grossen geschieht die Darstellung des Essigäthers in chemischen oder besonderen Aetherfabriken. Man benutzt dazu den von Soubeiran angegebenen Apparat zur Aetherfabrikation (s. S. 222).

In dem Weingeistbehälter *M* befindet sich ein Gemisch von gleichen Raumtheilen 96proc. Weingeist und Essigsäure von 93—94 Proc. Das Gemisch fliesst durch die Röhren *pp* in die Destillirblase *A*, in welcher sich eine Mischung von 15 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Weingeist befindet, die man auf  $130-135^{\circ}$  erhitzt hat. Das für die

Fabrikation des Aethyläthers benutzte Gefäss *O* wird in der Regel ausgeschaltet, da sich bei Anwendung von reinen Materialien wenig Zwischenprodukte bilden, die man andererseits durch Ausschütteln (s. weiter unten) entfernt. Das gewonnene Destillat enthält etwa 90 Proc. Essigäther.

Da aber die Darstellung des Essigäthers in pharmaceutischen Laboratorien eine durchaus lohnende ist, so soll eine durch Erfahrung erprobte Methode nachstehend gegeben werden:

Man benutzt nicht, wie bei der Bereitung im Grossen, Alkohol, Essig- und Schwefelsäure, sondern trockenes Natriumacetat, Alkohol und Schwefelsäure. Von diesen sind theoretisch gleiche Moleküle erforderlich.



Mithin würden auf 82 Th. wasserfreies Natriumacetat 46 Th. absoluter Alkohol und 98 Th. Schwefelsäure zu nehmen sein. — Allein die Praxis hat gezeigt, dass bei Anwendung von etwas mehr Alkohol und Schwefelsäure ein besseres Produkt und grössere Ausbeute erzielt wird. Man verwendet auf 82 Th. trockenes Natriumacetat 57,5 Th. absoluten Alkohol und 109 Th. Schwefelsäure von 94 Proc. = 1,836 spez. Gewicht. Es ist aber nicht erforderlich, absoluten Alkohol zu nehmen, sondern man nimmt Weingeist von 90—93 Gewichtsprocenten (= 0,822—0,814 spez. Gewicht) und berechnet dessen Menge nach absolutem Alkohol. Z. B. werden von 92proc. Weingeist statt 57,5 Th. absolutem Alkohol 62,5, von 90proc. 63,9 Gewichtstheile zu nehmen sein. Zunächst wird das Natriumacetat entwässert und das Alkohol-Schwefelsäuregemisch hergestellt.

Man bringt das Natriumacetat, welches nur Spuren von Chlor enthalten darf, in einen eisernen, vorher tarirten Kessel und erhitzt unter beständigem Rühren mit einem Spatel über ganz schwachem, freiem Feuer. Natriumacetat schmilzt und siedet in seinem Krystallwasser (3 Mol.) bei 120°, verliert bei 130° dasselbe gänzlich, wird trocken, schmilzt dann bei 319° nochmals und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Diese Eigenschaften sind zu berücksichtigen. — Sobald der Rückstand breiig erscheint, entfernt man den Kessel vom Feuer und rührt die Masse unausgesetzt so lange, bis sie in ein glänzend weisses, schuppiges Pulver zerfallen ist. Darauf wird der Kessel nochmals aufs Feuer gestellt und unter Rühren so lange weiter erhitzt, bis das Pulver leicht beweglich geworden ist und bei der Bewegung stäubt. Ferner kontrolirt man durch öfteres Wägen des Kessels, ob alles Wasser ausgetrieben ist. 138—140 Th. krystallisiertes Natriumacetat geben 82—84 Th. trockenes, ein Mehrgewicht würde anzeigen, dass noch nicht alles Wasser ausgetrieben wäre. Beim Rühren des staubigen Pulvers hat der Arbeiter das Kopfhaar zu bedecken (Hirsch), weil das entwässerte Natriumacetat begierig Wasser anzieht und dabei die Haare zusammenklebt (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknetes Salz besitzt diese Eigenschaften nicht). Ein Schmelzen des trockenen Natriumacetats ist nicht nur unnöthig, sondern sogar schädlich, weil das danach zu pulvernde Salz schwerer durchdringlich ist von dem Säuregemisch, als das scharf getrocknete Pulver. 82 Th. desselben werden noch möglichst warm in einen langhalsigen Kolben gethan und nach gutem Verschluss des letzteren bei Seite gestellt.

Um beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure einen Verlust an ersterem, Zerspringen des Gefässes u. s. w. zu vermeiden, wägt man in einer geräumigen Flasche die nöthige Menge Weingeist ab, setzt auf die Flasche einen Glasrichter, in dessen Spitze von oben ein Glasrohr (dasselbe muss bis über den Rand des Trichters hinausgehen) oder Glasstab gesteckt wird, und giesst die abgewogene Menge Schwefelsäure in den Trichter. Die Säure fliessen, da der Glasstab die Spitze nur theilweise verschliesst, tropfenweise in den Weingeist, sammelt sich auf dem Boden der Flasche an, ohne dass eine wesentliche Temperaturerhöhung bemerkbar wird. Nach 1—2 Stunden wird die Flasche langsam bewegt, um die Säure vollends mit dem Alkohol zu mischen. Das Gemisch bleibt 1—2 Tage zur weiteren Bildung von Aethylschwefelsäure stehen.

Nachdem die Vorbereitungen derartig getroffen sind, wird der Kolben auf einen Strohkranz in einen Wasserbadkessel gestellt, in den man kaltes Wasser giesst. Vermittels eines Trichters wird das Säuregemisch sehr langsam, möglichst in die Mitte des Natriumacetats, gegossen. Hierbei ist jede Erwärmung über Handwärme sorgfältig zu vermeiden, und sollte die Temperatur höher steigen, so ist das Eingiessen des Säuregemisches nicht nur für längere Zeit auszusetzen, sondern auch sofort für Kühlung zu sorgen. Der Kolben darf ferner nur zu  $\frac{3}{4}$  von dem Gemisch gefüllt sein, er wird mit einem einmal durchbohrten Kork versehen, in welchen ein im Winkel von 70° gebogenes, möglichst weites Ableitungsrohr gesteckt ist, das mit einem Liebig'schen Kühler ver-

bunden wird. Als Lutum für Kork und Rohr benutzt man Leinmehl mit Wasser. Nachdem der Apparat beschickt ist, wird das Wasserbad angeheizt, anfangs gelinde, gegen das Ende zum Kochen. Das übergende Destillat fängt man in einer enghalsigen, weiten Flasche auf, die schräge an das Kühlrohr angelegt und durch feuchtes Pergamentpapier dicht, aber lose verbunden wird. Gegen Ende der Destillation, sobald das Destillat nur noch träge abläuft, wird die Vorlage entfernt und das zuletzt Uebergende, das hauptsächlich aus verdünnter Essigsäure besteht, besonders aufgefangen. Bei gut geleiteter Operation werden gegen 90 Th. Essigäther aus obigen Mengenverhältnissen erhalten. Ein langhalsiger Kolben ist einem kurzhalsigen oder gar einer Retorte deshalb vorzuziehen, weil sich dem Destillat weit weniger Alkohol und Essigsäure beismischen, vielmehr diese durch Abkühlung wieder aus dem Kolbenhalse in das Gemisch zurückfließen. Zu der rückständigen, noch warmen Salzmasse giebt man reichlich warmes Wasser, rührt ab und zu vorsichtig, um den Salzkuchen zu lösen.

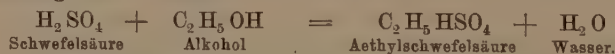
Der so erhaltene Essigäther ist stets mehr oder weniger mit kleinen Mengen Essigsäure, Alkohol und Wasser verunreinigt. Um ihn hiervon zu befreien, wird er zunächst mit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  seines Volumens einer wässrigen Lösung aus 20 Th. Kochsalz, 1—2 Th. Soda auf 100 Th. ausgeschüttelt. Kalkmilch oder verdünnte Natronlauge dürfen nicht zum Entsäuern angewandt werden, weil dadurch bereits Zersetzung des Essigäthers herbeigeführt wird. Ebenso ist Ausschütteln mit Wasser weit weniger vorthellhaft, als mit Salzlösung, weil Essigäther in letzterer lange nicht so leicht löslich ist, als in Wasser. Das Ausschütteln wird 2—3 mal mit neuen Mengen Salzlösung wiederholt, und zwar geschieht dies vorthellhaft in einer Flasche, an die ein Heber angebracht werden kann, mit dessen Hilfe der oben schwimmende Aether umgefüllt wird (vgl. Fig. 45, S. 223).

Die letzten Antheile werden mittels Scheidetrichters getrennt. Der von Alkohol und Säure befreite Aether muss entwässert werden, weil er sich sonst beim Aufbewahren leichter zersetzt (sauer wird), als ein wasserfreies Präparat. Das Entwässern geschieht am besten durch frisch geglühte Pottasche. Ebenso macht man den beim Aufbewahren sauer gewordenen Essigäther hierdurch wieder brauchbar. Chlorcalcium darf übrigens zum Entwässern des Essigäthers nicht genommen werden, da letzterer, wie Alkohol, sich mit  $\text{CaCl}_2$  chemisch verbindet (vgl. Liebig, Annalen 30, p. 144). Man bringt den abgehobenen Essigäther in eine trockene Flasche, schüttet etwa 10 Proc. von dem Gewicht des Aethers frisch geglühte Pottasche hinein, die selbstverständlich vorher abgekühlt war, und lässt unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage stehen. Der getrocknete Aether wird darauf von der durchfeuchteten Pottasche in einen Kolben (oder diesmal auch statt dessen in eine Retorte) abgegossen und aus dem Wasserbade langsam abdestillirt. Der zuletzt übergende Rest wird auch jetzt gesondert aufgefangen, weil er stets mehr Alkohol und Wasser enthält, als das übrige Destillat.

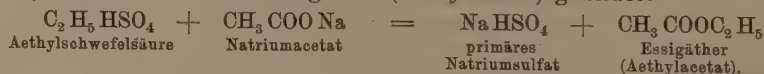
(Weiter s. über Reinigung etc. des Essigäthers: Markownikow, Berichte d. chem. Ges., 6. Jahrg., S. 1177, und Clark, Berichte d. chem. Ges., 16. Jahrg., S. 1227.)

Da Essigäther eine leicht entzündliche Substanz ist, so ist bei seiner Darstellung und Handhabung mit Vorsicht zu verfahren (s. S. 226).

**Theorie.** Die Bildung des Essigäthers beruht nach der zuletzt gegebenen Darstellungsweise auf der Wechselwirkung zwischen Aethylschwefelsäure und Natriumacetat. Erstere entsteht beim Mischen von Schwefelsäure mit Alkohol unter Abspaltung von Wasser:



Lässt man das Gemisch auf Natriumacetat einwirken, so werden primäres (saures) Natriumsulfat und Essigäther (Aethylacetat) gebildet:



Der Essigäther gehört zu der Reihe von chemischen Verbindungen, die man „zusammengesetzte Aether“ oder „Ester“ nennt. Dieselben unterscheiden sich ihrer Konstitution nach von „einfachen“ und „gemischten Aethern“ (vgl. Aether S. 225) dadurch, dass sie nicht wie diese zwei einwerthige Alkoholradikale (Alkyle) enthalten, die an ein Sauerstoffatom gebunden sind, sondern dass sie aus einem oder mehreren Alkoholradikalen (Alkylen) bestehen, die mit dem Rest einer ein- oder mehrbasischen Säure verbunden sind.



Da die Essigsäure eine einbasische Säure ist, so sind von derselben auch nur neutrale Ester bekannt, zu denen also auch der Essigäther gehört.

Die zusammengesetzten Aether (Ester) (ganz gleich, ob neutrale oder saure) unterscheiden sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens von den eigentlichen Aethern dadurch, dass sie durch Aetzalkalien in die zugehörige Säure und den Alkohol, zersetzt werden. Z. B. bildet sich bei der Behandlung des Essigäthers mit Aetzkali Kaliumacetat und Aethylalkohol:



ein Verhalten, das auch zur Untersuchung des Essigäthers benutzt wird.

Zur Bildung des Essigäthers aus Essigsäure und Alkohol (s. Darstellung im Grossen) gehört Anwesenheit eines wasserentziehenden Mittels, wie hier die der Schwefelsäure.

**Eigenschaften.** Essigäther ist eine farblose, klare, flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit, die einen erfrischenden, angenehmen, fruchtartigen Geruch besitzt. Siedepunkt 74 bis 76°, spez. Gewicht 0,900 bis 0,904. Die Angaben über Siedepunkt und spez. Gewicht weichen nicht nur nach den Pharmakopöen der verschiedenen Länder, sondern auch in Lehrbüchern der Chemie von einander ab, so dass die Bestimmung jener beiden Eigenschaften keine allein maassgebende für die gute Beschaffenheit sein kann. Essigäther löst sich in 16 bis 17 Th. Wasser von 15°, leicht in Weingeist und Aether. Beim Schütteln mit Wasser nimmt er  $\frac{1}{23}$  Th. Wasser auf. Durch längere Berührung mit der Luft bildet sich Essigsäure; benetzt man daher blaues Lackmuspapier mit Essigäther, so röthet sich dasselbe nicht sofort, sondern erst gegen Ende des Verdunstens, wo die Aetherdämpfe den Luftzutritt nicht mehr hindern. Lässt man das durch Essigäther geröthete Papier einige Zeit liegen, so wird es nach Verdunsten der Essigsäure wieder blau. Essigäther brennt mit blasser, russender Flamme unter Verbreitung eines sauren Geruchs und Hinterlassung eines sauer reagirenden Rückstandes (Essigsäure). Aetzende Alkalien zersetzen Essigäther schon in der Kälte, von den Karbonaten der Alkalien geschieht dies beim Erhitzen unter Bildung von Weingeist und eines Acetats. Aus wässrigen Lösungen scheiden Kaliumacetat, Natriumchlorid und andere Neutralsalze Essigäther ab. In absolut reinem Essigäther löst sich metallisches Natrium ohne Gasentwicklung unter Bildung von Natriumacetessigsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , auf, beim Einleiten von Chlor in Essigäther entstehen verschiedene Substitutionsprodukte (s. Schillerup, Annalen d. Chem. 111, pag. 129).

**Aufbewahrung.** Der Essigäther ist, obgleich er weniger flüchtig und gefährlicher ist, mit ähnlicher Vorsicht wie der Aether aufzubewahren, und zwar an einem kühlen und nicht vom Sonnenlichte getroffenen Orte und in möglichst total gefüllten, gut verschlossenen Flaschen. Wenn er nach längerer Aufbewahrung fast immer eine säuerliche Reaktion annimmt, so muss er mit etwas Pottasche geschüttelt (s. o.) und rektificirt werden.

Es ist ein sehr praktischer Griff, in das Standgefäss 3 bis 4 Krystalle Kaliumtartrat zu geben und vor dem Einfassen oder Ausgiessen umzuschütteln. Ein von Wasser völlig freier Essigäther hält sich in ganz gefüllten, gut verschlossenen und vor Tageslicht geschützten Flaschen über Jahr und Tag in neutralem Zustande.

**Zur Prüfung** des Essigäthers auf freie Säure wird ein Streifen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit getaucht, wobei sich unmittelbar nach dem Eintauchen das Papier nicht röthen darf, während nach dem Abdunsten des Aethers auch durch nicht sauren Aether Röthung eintritt. Verschwindet die rothe Farbe des Papiers nach etwa 1 bis 2 Stunden an der Luft und tritt wieder das ursprüngliche Blau hervor, so enthält der Essigäther nur Essigsäure, bleibt das Papier roth, so sind noch andere Säuren zugegen.

Fremdartige, riechende Substanzen, namentlich die durch Zersetzung von Fuselöl entstandenen Aetherarten und dieses selbst, erkennt man an dem Geruch, den ein mit Essigäther getränktes Stück Fließpapier nach dem Abdunsten des Aethers annimmt. — Auf feste Substanzen, gelöste Salze, prüft man durch freiwilliges Verdunsten von etwa 5 ccm Essigäther in einem Uhrgläschen, wo diese als trüber Ueberzug auf dem Glase zurückbleiben. Auch Fett, Maschinenschmiere, macht sich auf diese Weise bemerkbar.

Ist die zur Darstellung des Essigäthers benutzte Schwefelsäure salpetersäurehaltig gewesen, so enthält der Aether salpetrig- und auch wohl salpetersaures Aethyl. Man erkennt dies durch Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Eisenchlorür, die man sich ex tempore durch Auflösen von reinem Eisendraht in heisser Salzsäure herstellt. Eisenchlorürlösung giebt bei Gegenwart jener Aethylverbindungen eine Braunfärbung, die bei erheblicheren Mengen fast schwarz erscheint (s. Art. Amylium nitrosum).



Fig. 49 Aether-probirrohr.

Ein völlig wasser- und alkoholfreies Präparat fordert die Pharmakopöe nicht, weil sich ein solches schwierig darstellen lässt. Durchschnittlich enthält der officinelle Essigäther 98 bis 99 Proc. Aethylacetat. Damit grössere Mengen von Alkohol und Wasser ausgeschlossen seien, verweist sie auf das spez. Gewicht und Durchschütteln mit Wasser. Essigäther, welcher zu leicht ist, kann Alkohol und Aethyläther enthalten. Würde man einem derartigen Präparat Wasser zusetzen, so liesse es sich auf das vorgeschriebene spez. Gewicht einstellen, allein dann vermehrte sich beim Schütteln mit Wasser das Volumen des letzteren um mehr als  $\frac{1}{10}$ . Diese Prüfungsmethode beruht darauf, dass reiner Essigäther in 16 bis 17 Th. Wasser löslich ist, während 28 Th. Aether 1 Th. Wasser aufnehmen. Mischt man daher 100 Th. absolut reinen Essigäther mit 100 Th. Wasser, so erhält man nach Trennung der beiden Flüssigkeiten etwa 106 Th. ätherhaltiges Wasser. Die Anwesenheit von geringen Mengen Alkohol vermehrt die Löslichkeit des Essigäthers erheblich, die Pharmakopoe gestattet daher nur soviel Alkoholbeimischung, dass das Volumen des ätherhaltigen Wassers statt um 0,06 um 0,1 zunimmt.

Die Durchschüttelung des Essigäthers mit Wasser geschieht in einem Probirrohr, welches graduirt ist (Fig. 49). Der untere Raum bis 0 ist von derselben Grösse wie derjenige zwischen 0 und 10. Bis 0 füllt man mit destillirtem Wasser, von 0 bis 10 mit Essigäther. Das Niveau des Wassers in dem Cylinder bildet eine konkave Fläche, die sich beim Aufgiessen des Essigäthers zu einer Ebene umgestaltet. Man giesst daher so viel Wasser in den Cylinder, dass der 0-Strich die Konkavität des Wasserniveaus etwas unter der Mitte durchschneidet. Hierauf setzt man einige Tropfen Essigäther und dann, wenn nöthig, mit einem Tropfglase noch so viel Wasser hinzu, dass das nun ebene Wasserniveau mit dem 0-Strich in einer Ebene liegt. Nun füllt man Essigäther bis zum 10-Strich hinzu, verschliesst die Oeffnung des Cylinders dicht mit dem Zeigefinger und schüttelt recht kräftig durcheinander. Nach einiger Ruhe hat sich die Scheidung beider Flüssigkeiten vollendet und darf dann die Essigätherschicht nicht weniger als 9 Raumtheile, oder die untere Wasserschicht nicht mehr als 11 Raumtheile einnehmen. Hierauf giebt man 5 bis 10 Tropfen blaue Lackmustinktur in den Probircylinder und bewegt diesen sanft. Ist keine freie Säure gegenwärtig, so färbt sich auch die untere Wasserschicht bläulich, im anderen Falle röthlich. Nach einiger Zeit geht die bläuliche Farbe in eine röthliche über, weil eben der in Wasser gelöste Essigäther Neigung hat, sich zu zersetzen.

Enthält Essigäther organische Verunreinigungen, wie Maschinenfett, Fuselöl und seine Derivate, ebenso Extraktivstoffe aus den Pflöpfen der Ver-

sandflaschen u. s. w. herrührend, so entsteht beim Schichten über Schwefelsäure an der Berührungsstelle eine braune oder gelbe Zone. Zur Ausführung dieser Probe giebt man etwa 5 ccm Essigäther in eine trockene Probirrhöhre, die jedoch staubfrei sein muss, und besser noch vorher mit Schwefelsäure ausgespült war. Darauf lässt man mit Hülfe einer Pipette etwa ein gleiches Volumen Schwefelsäure in den Cylinder so einfließen, dass die Spitze der Pipette etwa 0,5 bis 1 cm über der Oberfläche des Aethers an die Wandung des Glases gehalten wird. Man stellt darauf die ungemischten Flüssigkeiten bei Seite und beobachtet während einer halben Stunde etwa eintretende Erscheinungen.

Die in Fabriken hergestellten Sorten Essigäther weichen im Geruch stark von einander ab. Manche Sorten riechen mehr nach Birnenäther als nach Essigäther. Man achte deshalb beim Einkauf auch auf den Geruch des Essigäthers. Die Gründe für diese Abweichung sind noch nicht bekannt.

Die **Anwendung** des Essigäthers kommt mit der des Aethers überein. Man giebt ihn bei Hysterie, Ohnmacht, Magenkrampf, krampfhaftem Erbrechen, septischen Zuständen zu 10 bis 30 Tropfen. Aeusserlich verwendet man ihn gegen Zahnschmerzen (30 Tropfen in den Mund und auf den hohlen Zahn gegeben), zu nervenstärkenden Einreibungen, bei Ohnmachten etc., und auch als Riechmittel bei hysterischen Zufällen, Ohnmacht, Kopfkampf etc. Im Handverkauf wird er rein oder mit Weingeist verdünnt abgegeben. Ein für diesen Zweck vorrätig gehaltener *Spiritus acetico-aethereus* oder *Spiritus Aetheris acetici* ist ein Gemisch von 1 Th. Essigäther und 1 Th. Weingeist (nicht mit 2 oder 3 Th. Weingeist), welches man durch Einlage eines Kaliumtartratkristalles vor dem Sauerwerden bewahrt. Schon bei einer Verdünnung mit 2 Th. Weingeist ist die Wirkung des Essigäthers zu sehr abgeschwächt.

Der *Ether acétique alcoolisé*, *Liquor anodinus vegetabilis* ist ebenfalls ein Gemisch aus gleichen Theilen Essigäther und Weingeist.

## Aether bromatus.

**Aethylbromid. Bromäthyl. Monobromäthan. Aether hydrobromicus. Aethylbromür.**  
**Bromwasserstoffäther. Bromure d'Éthyle. Aethyle bromate.**

In ein erkaltetes Gemisch von 12 Theilen Schwefelsäure und 7 Theilen Weingeist von 0,816 spez. Gewichte werden 12 Theile gepulvertes Kaliumbromid nach und nach eingetragen, worauf man die Mischung der Destillation im Sandbade unterwirft.

Das Destillat wird zuerst mit einer Lösung von Kaliumkarbonat (1=20), dann drei- bis viermal mit einem Raumtheile Wasser geschüttelt, mit Calciumchlorid entwässert und aus dem Wasserbade destillirt.

Klare, farblose, flüchtige, stark lichtbrechende, angenehm ätherisch riechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether lösliche, bei 38—40° siedende Flüssigkeit von 1,453—1,457 spez. Gewichte.

5 ccm Aethylbromid, mit 5 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel geschüttelt, dürfen letztere binnen einer Stunde nicht gelb färben. — Werden 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm Wasser einige Sekunden geschüttelt, von dem Wasser sofort 2,5 ccm abgehoben und mit 1 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so muss die Mischung mindestens 5 Minuten klar bleiben.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

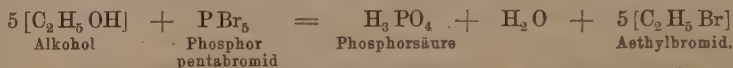


**Geschichtliches.** Das Aethylbromid wurde 1827 zuerst von Serullas dargestellt, dann von Regnault, Löwig u. a. eingehend untersucht. Etwa um das Jahr 1858 wurde es von Frankreich und Amerika aus, besonders durch Tournville und Nunnely als Anaestheticum warm empfohlen, doch vermochte es wegen der vielfach beobachteten unangenehmen Nebenwirkungen besonders in Deutschland festen Fuss nicht zu fassen, bis Langgaard 1887 nachwies, dass die beobachteten störenden Nebenwirkungen nur den aus Bromphosphor bereiteten Präparaten zukommen, dass dagegen die aus Kaliumbromid und Aethylschwefelsäure erhaltenen Präparate diese üblen Wirkungen nicht besitzen. Er empfahl die von dem Cod. franç. angegebene Darstellungsvorschrift, welche das Arzneibuch mit geringen Abweichungen aufgenommen hat.

**Darstellung.** Das Aethylbromid wurde bisher fast ausschliesslich zu organisch-synthetischen Arbeiten verwendet und für diese nach folgendem Verfahren gewonnen:

10 Th. amorpher Phosphor werden in einem geräumigen Kolben mit 60 Th. Weingeist von 95% übergossen und zu diesem Gemisch unter Umschütteln und guter Kühlung allmählich tropfenweise 60 Th. Brom mittelst eines Tropftrichters zufließen gelassen. Nach beendeter Reaktion destillirt man aus dem Wasserbade ab, entsäuert das Destillat zunächst durch Schütteln mit Sodalösung, wäscht es sodann durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser, entwässert es durch Chlorcalcium und destillirt es sodann aus dem Wasserbade ab.

Bei dieser Darstellung entsteht durch die Einwirkung des Broms auf den Phosphor zunächst Phosphorpentabromid  $\text{PBr}_5$ , welches mit dem vorhandenen Aethylalkohol unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylbromid zusammenwirkt:



Bis 1887 wurden die geringen Mengen Aethylbromid, welche gelegentlich einmal therapeutisch zur Verwendung kamen, in Deutschland wenigstens wohl ausnahmslos den nach diesem Verfahren dargestellten grösseren Vorräthen entnommen. Durch die Mittheilungen Langgaard's gewannen die ganze Sache ein anderes Aussehen, und Traub wies sehr bald darauf hin, dass die mit Phosphor dargestellten Präparate sehr häufig organische Schwefel- und Arsenverbindungen (aus dem Schwefel- und Arsengehalte des Phosphors gebildet) enthalten, auf deren Vorhandensein die beobachteten unangenehmen Nebenwirkungen wohl zurückzuführen seien.

Seitdem ist von zuständiger Seite die Forderung gestellt worden, das zum medizinischen Gebrauche benutzte Aethylbromid solle lediglich nach der von Langgaard empfohlenen Vorschrift des Cod. franç. dargestellt werden, und das Arzneibuch hat sich diesem Verlangen angeschlossen.

**Darstellung nach dem Arzneibuche.** Der von dem Arzneibuche gegebenen Vorschrift ist nur wenig hinzuzufügen.

Man bereite sich zunächst eine Mischung von 240 g Schwefelsäure und 140 g Weingeist von 0,816 spez. Gewichte, also von 95 Vol.-Proc. Diese Mischung bewerkstelligt man zweckmässig so, dass man die 140 g Weingeist in einen nicht zu starkwandigen Kolben bringt und nun den grössten Theil der Schwefelsäure auf einmal zu dem Weingeist (nicht umgekehrt!) unter Umschwenken zusetzt. Es findet zwar eine erhebliche Wärmeentwicklung (bis auf etwa 105°) statt, aber dies Mischen ist doch gefahrlos, weil der Weingeist sofort zu Aethylschwefelsäure gebunden wird, welche noch bei 100° nicht flüchtig ist und erst bei 140° sich zersetzt, ein Verdampfen von Alkohol also gar nicht stattfinden kann. Den Rest der Schwefelsäure fügt man nach dem Umschwenken sofort hinzu. Zu beachten ist, dass dieses abgekürzte Verfahren nur für das Mischen kleinerer Mengen empfohlen werden kann. Grössere Mengen werden in der üblichen Weise durch allmähliches Zufügen der Schwefelsäure zum Weingeist gemischt. Wenn die Mischung sich auf Lufttemperatur abgekühlt hat, so bringt man sie in einen Rundkolben von etwa 1 Liter Fassungsvermögen und setzt unter Umschütteln nach und nach 240 g grobgepulvertes Kaliumbromid hinzu, wobei besondere Vorsichtsmassregeln nicht zu beobachten sind. Den Kolben setzt man in ein mit trockenem und gesiebttem Sande gefülltes Sandbad ein, schliesst ihn mit einem Kork, der ein gebogenes Abzugsrohr enthält und verbindet das letztere mit einem Liebig'schen Kühler. Als Vorlage benutzt man ein Kölbchen, welches, um Verlusten durch Verdampfen des sehr flüchtigen Aethylbromids vorzubeugen, in eine mit Eisstücken gefüllte Schale eingebettet wird. Hat man ein genügend langes Thermometer zur Verfügung, so kann man dasselbe in den Kork einsetzen, doch muss das Quecksilbergefäss etwa 2 cm tief in die Flüssigkeit eintauchen. Im anderen Falle kann man auch ein Thermometer in

das Sandbad einstellen. Ist der Apparat ordnungsmässig zusammengestellt, so beginnt man das Sandbad anzuheizen. Wenn das innere Thermometer  $100^{\circ}$  anzeigt (Th. im Sandbade etwa  $130^{\circ}$ ), beginnen sich einige Gasblasen zu entwickeln, bei etwa  $130^{\circ}$  (Th. im Sandbade etwa  $180^{\circ}$ ), ist die Destillation unter lebhafter Entwicklung feiner Gasbläschen in vollem Gange. Man leitet den Gang der Destillation so, dass das innere Thermometer keinesfalls über  $140^{\circ}$  kommt. Allmählich beginnt der Inhalt des Kolbens zu schäumen, und gegen das Ende, wenn nur noch wenig Destillat übergeht, zeigt er Neigung zum Uebersteigen. Tritt dieser Zufall ein, so hebe man den Kolben sofort aus dem Sandbade heraus, die Abkühlung durch die Luft genügt meist, das Uebersteigen zu verhindern. Das Destillat ist in der Regel etwas trübe und schwach gelblich gefärbt. Es enthält ausser Aethylbromid noch Wasser, kleine Mengen von Alkohol (durch Einwirkung von gebildetem Wasser auf die Aethylschwefelsäure entstanden) und Aethyläther (durch Einwirkung von Alkohol auf die Aethylschwefelsäure gebildet), ferner Bromwasserstoffsäure und, wenn die Destillation mangelhaft geleitet wurde, auch noch Schwefeldioxyd. — Man schüttelt das Destillat, um die Bromwasserstoffsäure zu binden, mit soviel (30–40 ccm) 5 procentiger Kaliumkarbonatlösung, dass deutlich alkalische Reaktion eintritt, trennt die beiden Flüssigkeitsschichten und schüttelt die aus Aethylbromid bestehende spez. schwerere noch 4 mal mit je einem gleichen Raumtheile Wasser aus, um den Ueberschuss an Alkali, das gebildete Kaliumbromid<sup>1)</sup>, ferner Alkohol und Aether<sup>2)</sup> nach Möglichkeit zu entfernen.

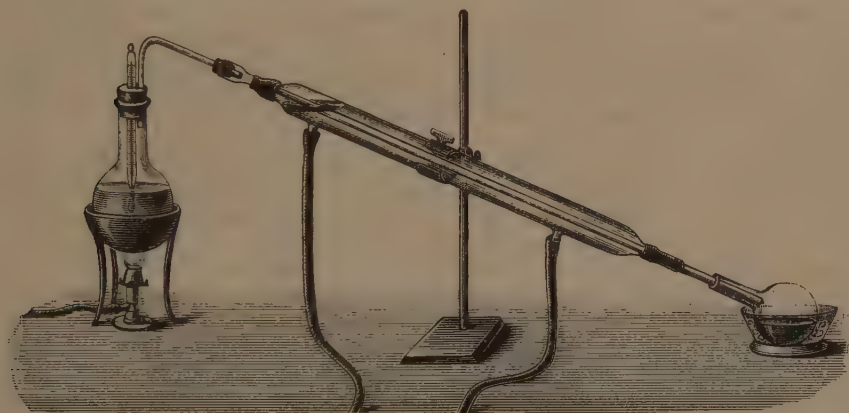


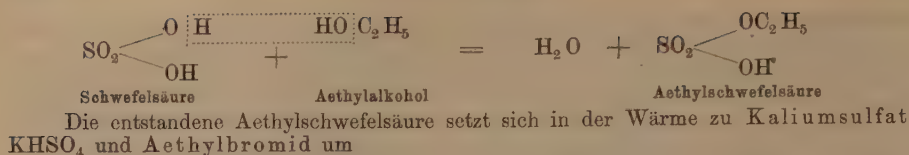
Fig. 50.

Das so gewaschene Aethylbromid scheidet man mittelst eines Scheidetrichters sorgfältig vom Wasser, bringt es in eine Flasche und trägt in diese einige Stücke geschmolzenen Chlorcalciums ein. Nach eintägigem Stehen über Chlorcalcium, während dessen man bisweilen umschüttelt, giesst man das Aethylbromid in ein entsprechend grosses Fraktionskölbchen ab und rektificirt aus dem Wasserbade. Die ersten, trübe übergehenden Theile verwirft man und fängt die Hauptfraktion, welche zwischen  $38$  und  $40^{\circ}$  übergeht, auf.

Der chemische Vorgang bei der Darstellung ist folgender: Alkohol und Schwefelsäure vereinigen sich unter Abspaltung von Wasser zu Aethylschwefelsäure  $\text{SO}_4\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

<sup>1)</sup> Wenn man zunächst nur einen kleinen Ueberschuss von Kaliumkarbonat zusetzt, so kann man aus der Lauge Kaliumbromid wiedergewinnen und dies bei einer späten Darstellung von Aether bromatus wieder benutzen.

<sup>2)</sup> Um das Aethylbromid von beigemengtem Aethyläther völlig zu befreien, wird dasselbe mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure von  $60^{\circ}$  Bé. geschüttelt, wobei der Aethyläther von der Schwefelsäure gelöst wird. Nach dem Abheben des Aethylbromids, das nun zu entsäuern und zu waschen etc. ist, kann man durch Behandeln der ätherhaltigen Schwefelsäure mit Eis den Aethyläther wiedergewinnen. (J. D. Riedel, D.R.P. 52982.)



**Eigenschaften.** Reines Aethylbromid bildet eine farblose, lichtbrechende, leicht bewegliche, spezifisch schwere Flüssigkeit von süßlichem, chloroformähnlichem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet zwischen 38 und 39° und besitzt bei 15° C. ein spez. Gewicht<sup>3)</sup> von 1,4735 (Scholvien, Thoms).

Durch den Einfluss von Luft und Licht zersetzt es sich sehr leicht unter Bräunung und Bildung von Bromwasserstoffsäure und freiem Brom. — Da nun ein nur geringe Mengen (1 Proc.) Weingeist oder Aether (3 Proc.) enthaltendes Aethylbromid sehr viel haltbarer ist als das chemisch reine Präparat, so hat das Arzneibuch ein Aethylbromid aufgenommen, welches 1 Proc. Alkohol (von 98,5°) enthält. Dies ergibt sich aus dem für das Präparat festgesetzten Siedepunkte 38 bis 40° und dem spez. Gewichte von 1,453 bis 1,457. Davon abgesehen besitzt das Aethylbromid des Arzneibuches die nämlichen Eigenschaften wie das reine Präparat; es liegen also analoge Verhältnisse wie beim Chloroform vor.

In Wasser ist Aethylbromid so gut wie unlöslich, dagegen ist es löslich bez. mischbar mit Weingeist, Aether, Chloroform, mit fetten und mit ätherischen Oelen. Unter dem Einflusse von Luft und Licht neigt das Präparat des Arzneibuches weniger zur Zersetzung wie das reine Präparat, bei Lichtabschluss ist es sogar ziemlich gut haltbar. Aethylbromid ist zwar leicht flüchtig, aber nicht auch leicht entzündlich; die Dämpfe des Aethylbromids verbrennen mit grünlicher Flamme. Wie sich mittels eines feuchten blauen Lackmuspapieres und durch Auffangen der Verbrennungsprodukte leicht nachweisen lässt, bildet sich dabei der Hauptsache nach Bromwasserstoffsäure. Es ist daher zu erwarten, dass bei brennenden Flammen ausgeführte Narkosen zu den gleichen Unzuträglichkeiten führen würden, wie man sie beim Chloroform beobachtet hat, s. dieses.

Von ätzenden Alkalien wird Aethylbromid unter Rückbildung von Aethylalkohol und Alkalibromiden zersetzt z. B.:



**Prüfung.** Dieselbe erstreckt sich auf die Feststellung des Siedepunktes und des spez. Gewichtes, ferner auf die Abwesenheit von Bromwasserstoffsäure und Substanzen, welche konc. Schwefelsäure färben.

Die Bestimmung des Siedepunktes und des spez. Gewichtes ist in diesem Falle ein sehr wichtiger Punkt, weil richtiger Siedepunkt und richtiges spez. Gewicht zunächst die Gewähr bieten, dass man es wirklich mit Aethylbromid zu thun hat (Aethylenbromid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  siedet bei 129° und hat ein spez. Gewicht von 2,179 bei 20° C.), während andererseits ein höherer Gehalt an Weingeist und Aether den Siedepunkt sowohl wie das spez. Gewicht sehr merklich beeinflussen.

Besonderer Beachtung bedarf ferner der Geruch des Präparates. Derselbe muss angenehm chloroformartig, nicht unangenehm oder stechend

<sup>3)</sup> Hiernach sind die früheren irrthümlichen Angaben über das spez. Gewicht des Aethylbromids zu verbessern.



sein. Präparate, welche diesen für den Kenner sofort bemerkbaren Geruch zeigen, sind höchstwahrscheinlich mit Hülfe von Bromphosphor dargestellt und können unter Umständen sehr giftig wirken. — Werden 5 ccm Aethylbromid mit 5 ccm konc. Schwefelsäure geschüttelt, so darf letztere binnen einer Stunde nicht gelb gefärbt werden. Diese Prüfung führt man in einem schlanken Glasstopfengefäße von weissem Glase aus, welches man vorher mit konc. Schwefelsäure ausgespült hatte; die Mischung ist während der angegebenen Zeit (1 Stunde) bisweilen umzuschütteln. Die benutzte Schwefelsäure muss selbst farblos sein, die Beobachtung ist über einem Bogen weissen Papiere zu machen. Das Arzneibuch sagt nun, die Schwefelsäure dürfe nicht gelb gefärbt werden. Das ist so zu verstehen, dass überhaupt keine Färbung erfolgen darf. Reines Aethylbromid ist gegen konc. Schwefelsäure indifferent (*parum affinis*), eine Gelbfärbung könnte durch organische Schwefelverbindungen erfolgen (Traub), welche aus dem zur Darstellung benutzten amorphen Phosphor stammen. Bei Anwesenheit von Aethylen- oder Amylverbindungen (von denen die letzteren aus fuselhaltigem Weingeist herkommen, die ersteren aber bei der Darstellung des Präparates sich bilden können oder versehentlich in dasselbe gelangt sein können) würde eine mehr oder weniger intensive (gelbliche oder bräunliche) Färbung entstehen.

Schüttelt man 5 ccm Aethylbromid einige Sekunden mit 5 ccm Wasser und versetzt hierauf 2,5 ccm der sofort abgehobenen wässerigen Schicht mit 1 Tropfen Silbernitratlösung, so muss die Mischung mindestens 5 Minuten lang klar bleiben und auch nach längerem Stehen nur eine schwache Opalescenz zeigen. Wie leicht ersichtlich, richtet sich diese Reaktion gegen einen Gehalt an Bromwasserstoffsäure oder Bromalkalien. Sie beruht darauf, dass Aethylbromid in Wasser so gut wie unlöslich ist, und dass auch das Brom in organischen Verbindungen im Allgemeinen durch Silbernitrat nicht so ohne Weiteres<sup>1)</sup> nachgewiesen werden kann. Ob nun, falls die angegebene Reaktion eintritt, Bromwasserstoffsäure oder Bromalkalien als Verunreinigung vorliegen, wird sich leicht durch Verdunstung des Präparates feststellen lassen, bei welchem die letzteren im Rückstand bleiben würden. Ueberhaupt würde es nichts geschadet haben, wenn das Arzneibuch die als selbstverständlich angenommene völlige Flüchtigkeit des Aethylbromides besonders betont hätte. Freie Bromwasserstoffsäure würde sich natürlich auch durch saure Reaktion des Aethylbromids oder des mit diesem geschüttelten Wassers nachweisen lassen. Welchen Vortheil die Beobachtung der silbernitrat-haltigen Flüssigkeit nach 5 Minuten noch haben soll, ist nicht recht ersichtlich. Ist überhaupt die vorhandene Bromwasserstoffsäure (oder ein Bromid) durch Silbernitrat nachweisbar, so tritt die Opalescenz auch nach wenigen Augenblicken ein. Eine später eintretende Opalescenz kann sehr leicht durch Zersetzung des in der Flüssigkeit in Gasform enthaltenen Aethylbromides selber bedingt werden, denn auch wässrige Silbernitratlösung setzt sich allmählich mit Aethylbromid um. Man benutze nur eine konc. Silbernitratlösung, und man wird erstaunt sein, wie locker das Brom gebunden ist! Also beschränke man die Beobachtung auf eine nach wenigen Augenblicken eintretende Opalescenz.

Da es nicht unmöglich ist, dass sich einmal in einem käuflichen Präparate Chloroform findet, so prüfe man auf dieses unbedingt: 1 ccm Aethylbromid darf beim Erhitzen mit 3—4 Tropfen Anilin und 2 ccm Natronlauge nicht den widerlichen Isonitrilgeruch verbreiten.

Zersetzte Präparate (z. B. gebräunte oder stark sauer reagirende) sind in der vom Arzneibuch angegebenen Weise: Schütteln mit Kaliumkarbonat, Waschen mit Wasser, Trocknen durch Chlorcalcium und Rektificiren leicht zu

<sup>1)</sup> Uebrigens wird aus Aethylbromid durch Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung alles Brom als gelbliches Silberbromid, AgBr, quantitativ abgeschieden.

reinigen. Uebrigens wird es sehr schwer halten, ein stets neutrales Aethylbromid auf Lager zu halten.

**Aufbewahrung.** Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit werde Aethylbromid vor Licht geschützt in nicht zu grossen (gelben) Gefässen aufbewahrt. Da Korkstopfen leicht Extraktivstoffe abgeben, in welchem Falle die Schwefelsäureprobe nicht gehalten werde würde, so empfiehlt sich die Benutzung von Glasstopfen. Die Gefässe sind an einen kühlen Ort zu stellen und mit Leder überbunden zu halten, damit nicht gelegentlich einmal der Stöpsel herausgeschleudert wird und der ganze Vorrath allmählich verdunstet. Zur Abgabe an die Patienten benutze man gleichfalls gelbe Gläser. Zu bedauern ist, dass man sich nicht dazu entschlossen hat, das Aethylbromid vorsichtig aufbewahren zu lassen.

**Wirkung und Anwendung.** Aethylbromid ist ein Narkoticum. Es bewirkt in Dampfform eingeathmet Anästhesie wie Aether. Puls und Respiration werden anfangs beschleunigt, dann verlangsamt; der Blutdruck wird herabgesetzt. Die Anästhesie tritt schneller wie bei Chloroform ein (schon nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute), geht aber rasch vorüber, so dass etwa von Minute zu Minute neue Zufuhren von Bromäthyl nothwendig sind. Längere Zeit als 10—15 Minuten lässt sich die Narkose nicht gut erhalten. Das Bewusstsein ist während der Narkose nicht aufgehoben, doch werden Schmerzindrücke nicht empfunden. Die Muskelspannung bleibt während der Narkose erhalten. Man benutzt daher das Bromäthyl als Inhalationsanaestheticum bei kleineren, nicht über 10—15 Minuten dauernden Operationen, bei denen Komplikationen ausgeschlossen sind: bei Incisionen, Entfernung von Fremdkörpern, Zahnextraktionen. Dagegen sind ausgeschlossen alle länger als 10—15 Minuten dauernden Operationen, solche, bei denen Stillung grösserer Blutungen zu erwarten ist und bei denen eine Entspannung der Muskulatur indicirt ist, wie z. B. bei Einrichtung von Luxationen. Von Vortheil soll es sich auch bei normalen und unnormalen Geburten erwiesen haben. Die zur Anästhesie nöthige Dosis beträgt zwischen 5 und 30 g. Hysterische und Epileptische lässt man 4—6 g, auf eine Kompresse geträufelt, einathmen. Innerlich wird es zu 5—10 Tropfen auf Zucker, oder mit Spiritus verdünnt, oder in Gelatine kapseln gegeben.

Der Arzt hüte sich, das Aethylbromid mit dem giftigen Aethylenbromid zu verwechseln; der Apotheker hüte sich, letzteres Präparat auf ein mangelhaft verschriebenes Recept hin abzugeben.

Aethylbromid ist dem Verkauf durch die Drogisten sowie dem Handverkauf der Apotheken entzogen. Recepte, welche Aethylbromid enthalten, dürfen ohne besondere Anweisung des Arztes nur dann wiederholt werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Aethylbromids nicht mehr als 0,5 g, oder die Einzelgabe nicht mehr als 0,25 g beträgt.

## Agaricinum.

Agaricin. Agaricinsäure. Agaricussäure. Agaric acid.

Weisses Pulver von schwachem Geruche und Geschmacke, gegen  $140^{\circ}$  zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzend, bei stärkerem Erhitzen weisse Dämpfe austossend und unter Verbreitung des Caramelgeruches verkohlend, in der Glühhitze ohne Rückstand verbrennend. Es löst sich wenig in kaltem Wasser; in heissem Wasser quillt es auf und löst sich beim Sieden zu einer stark schäumenden, nicht völlig klaren Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet und beim Erkalten sich stark trübt. — Agaricin löst sich in 130 Theilen kaltem und 10 Theilen

heissem Weingeiste, noch leichter in heisser Essigsäure, nur wenig in Aether, kaum in Chloroform. Kalilauge nimmt es zu einer beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,1 g.

**Allgemeines.** Unter dem Namen „Agaricin“ wird ein bestimmter Bestandtheil des Lärchenschwammes, des Fruchtkörpers von *Polyporus officinalis* Fries, seu *Agaricus albus*, seu *Boletus laricis* verstanden.

Der Lärchenschwamm ist wiederholt der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass die älteren derselben zu wirklich abschliessenden Resultaten geführt hätten. Bisher wurden namentlich drei Substanzen als in ihm vorhanden angesehen: die Agaricinsäure von Fleury, das Agaricin von Schoenbrodt und ein indifferenten Körper, das Agaricoresin. E. Jahns stellte später (1883) fest, dass die Agaricinsäure Fleury's und das Agaricin Schoenbrodt's identische Substanzen seien, und isolirte noch einige andere Körper in reinem Zustande. Neuerdings hat J. Schmieder sich mit diesem Gegenstande eingehender befasst und giebt hierüber folgendes an:

Durch Petroleumäther werden dem Lärchenschwamm entzogen: geringe Mengen eines Weichharzes von der Formel  $C_{15}H_{20}O$ , 4–6 Proc. einer fettartigen Substanz, welche Agaricol  $C_{10}H_{16}O$  (Schmelzpunkt  $223^{\circ}$ ), Phytosterin, feste Kohlenwasserstoffe  $C_{23}H_{46}$  und  $C_{29}H_{54}$ , Cetylalkohol  $C_{16}H_{34}O$ , einen flüssigen aromatischen Alkohol  $C_6H_5O$ , eine Fettsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  und Ricinölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  enthält. Wird der hierbei verbleibende Rückstand alsdann mit Alkohol extrahirt, so nimmt der letztere vier als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -bezeichnete Harze auf; in dem  $\beta$ -Harz ist die als Agaricin bekannte Substanz enthalten.

**Darstellung.** Wird der gepulverte Lärchenschwamm mit Alkohol bis zur Erschöpfung extrahirt, so gehen eine Anzahl (4) von Harzen in Lösung. Concentrirt man die alkoholischen Auszüge, so scheiden sich beim Erkalten weisse Harze aus, während rothe Harze in Lösung bleiben. Die weisse Harzmasse enthält das Agaricin, welches durch Behandeln derselben mit 60procentigem, warmem Alkohol in ziemlich reinem Zustande ausgezogen werden kann. Um es vollkommen zu reinigen, wird es durch Erwärmen in heissem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt. Das  $\alpha$ -Harz bildet nun ein in Alkohol lösliches Kalisalz, das  $\gamma$ -Harz bildet gar kein Salz, das Kalisalz des  $\beta$ -Harzes dagegen ist in absolutem Alkohol vollkommen unlöslich. — Man filtrirt also nach einiger Zeit ab, wobei das  $\alpha$ -Harz in das Filtrat geht, löst den Rückstand in Wasser und filtrirt wiederum, wobei das  $\gamma$ -Harz zurückbleibt, und versetzt das Filtrat mit Chlorbaryum. Es bildet sich nun das unlösliche Baryumsalz (der Agaricussäure), welches mit 30procentigem Alkohol erhitzt und in siedend-heisser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das Filtrat scheidet noch heiss die gutkrystallisirte Verbindung aus, welche durch Umkrystallisiren aus 30procentigem Alkohol ganz rein erhalten wird.

**Eigenschaften.** In reinem Zustande bildet das Agaricin ein rein weisses, seidenglänzendes Krystallmehl von schwachem Geruch und Geschmack, welches sich unter dem Mikroskop aus vierseitigen Blättchen bestehend zu erkennen giebt. Aus heissem Chloroform krystallisirt es in mit blossen Auge erkennbaren Prismen. Es schmilzt bei etwa  $140^{\circ}$  zu einer gelblichen Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen stösst es weissliche, sauer reagirende Dämpfe aus und verkohlt unter Verbreitung eines Geruches nach angebranntem Fett<sup>1)</sup>. In der Glühhitze verbrennt es ohne Rückstand mit leuchtender Flamme. In Wasser ist es nur wenig löslich, doch ertheilt es dem Wasser deutlich saure Reaktion. Beim Erhitzen mit Wasser löst es sich langsam unter Aufquellen zu einer schleimigen, stark schäumenden Flüssigkeit, aus welcher es sich beim Erkalten wieder krystallisirt abscheidet. Es löst sich in etwa 130 Th. kaltem, 10 Th. heissem Weingeist, noch leichter in heisser Essigsäure, wenig in Aether, kaum in Chloroform. Aetzende Alkalien (Kali- oder Natronlauge) nehmen es zu einer beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

<sup>1)</sup> Das Arzneibuch giebt an, beim Erhitzen entwickle sich der Geruch nach Karamel. Das ist ein Irrthum. Verschiedene absolut sichere Apparate liessen Karamelgeruch nicht erkennen.



Die Zusammensetzung der Verbindung ist gegenwärtig mit hinreichender Sicherheit zu  $C_{16}H_{30}O_5 \cdot H_2O$  festgestellt. Durch Trocknen bei  $80^\circ C.$ , auch schon beim Aufbewahren über Schwefelsäure, wird das 1 Mol. Krystallwasser abgespalten. Bei höherer Temperatur als  $80^\circ C.$  wird ausserdem noch intramolekular Wasser abgegeben, wobei das Agaricin in das Anhydrid  $C_{16}H_{28}O_4$  übergeht.

In chemischer Beziehung ist das Agaricin eine Säure, weshalb ihm zweckmässiger der Name Agaricussäure beigelegt werden sollte. Dieselbe besitzt zwei Karboxylgruppen, ist also eine zweibasische Säure. Ihre Konstitution wird durch nachstehende Formel ausgedrückt



Durch Oxydation des Agaricins mit rauchender Salpetersäure entsteht Bernsteinsäure, Essigsäure und wahrscheinlich auch Buttersäure.

Von den Salzen ist das Kaliumsalz das wichtigste, welches durch vollkommene Unlöslichkeit in absolutem Alkohol charakterisirt ist. Im Uebrigen sind die Alkalisalze der Agaricinsäure ziemlich leicht löslich in Wasser, während die von den Oxyden der schweren Metalle sich ableitenden Salze meist unlöslich sind.

**Prüfung.** Das Agaricin des Arzneibuchs besteht zwar zum grössten Theile aus Agaricussäure, ist aber doch nicht absolut reine Agaricussäure, was sich daraus ergibt, dass das Arzneibuch dieses Präparat als weisses Pulver und nicht als Krystalle beschrieben hat. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa  $140^\circ$ , doch ist es nöthig, die Substanz vor der Bestimmung gut zu trocknen.

Da besonders charakteristische Reaktionen fehlen, so ist die Identität und die Reinheit aus dem physikalischen Verhalten zu erschliessen. Insbesondere wichtig ist in dieser Hinsicht der Umstand, dass das Agaricin zwar in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist, dagegen in heissem Wasser aufquillt und sich in kochendem Wasser zu einer stark schäumenden, nahezu klaren Flüssigkeit löst<sup>1)</sup>. Andererseits ist es nicht minder wichtig, dass Agaricin nur wenig in Aether und kaum in Chloroform löslich ist und so gut wie unlöslich in alkoholischer Kalilauge ist.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Agaricin von Harzen, mit denen es etwa verwechselt oder vermischt werden könnte. Feuerbeständige unorganische Verunreinigungen würden beim Verbrennen als Rückstand hinterbleiben; doch dürfte ein sehr geringer Glührückstand wohl allen Präparaten eigen sein.

**Aufbewahrung.** Das Agaricin ist vorsichtig aufzubewahren; gegen den Einfluss des Lichtes ist es nicht empfindlich.

**Wirkung und Anwendung.** Das Agaricin ist der Träger der schweissbeschränkenden Wirkung des Lärchenschwammes, ohne — falls es frei von anderen Harzen ist — dessen purgirende Eigenschaften zu besitzen. Man giebt es in Dosen von 0,005—0,01 g am besten in Pillen mit *Pulvis Doveri*, namentlich gegen die profusen Schweisse der Phthisiker, auch gegen die durch gewisse Medikamente, z. B. Antipyrin, erzeugten Schweisse. Die Wirkung tritt erst nach 5—6 Stunden in vollem Maasse ein. Subkutane Injektionen sind schmerzhaft. Höchste Einzelgabe 0,1 g.

Nicht zu verwechseln mit dem Agarythrin, ein 1881 von Phipson aus dem *Agaricus ruber* dargestelltes Alkaloid, welches intensiv giftig wirkt.

Agaricin ist dem Verkauf durch die Drogisten, sowie dem Handverkaufe der Apotheken entzogen. Recepte, welche Agaricin enthalten, dürfen ohne besondere ärztliche Verordnung nur dann wiederholt werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Agaricins nicht mehr als 0,1 g oder die Einzelgabe nicht mehr als 0,05 g beträgt.

<sup>1)</sup> Wirklich reine Präparate, z. B. ein solches aus der Sammlung von Herr Geheirath Prof. Poleck stammendes und ein von Gehe & Co. bezogenes, lösten sich vollkommen blank in Wasser.

## Albumen Ovi siccum.

Trockenes Hühnereiweiss. Eiweiss. Eieralbumin. Albumine.

Durchscheinende, hornartige, dem arabischen Gummi ähnliche Massen oder ein gelbliches Pulver, geruch- und geschmacklos, mit Wasser eine trübe, neutrale Lösung gebend, in Weingeist und Aether nicht löslich.

Aus 5 ccm der wässerigen Lösung (1=1000), welche mit 10 Tropfen Salpetersäure versetzt sind, scheiden sich beim vorsichtigen Erwärmen reichlich Flocken von geronnenem Eiweiss ab.

Werden 10 ccm der wässerigen Lösung (1=100) mit 5 ccm Karbolsäurelösung gemischt, und darauf 5 Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, so muss die Mischung nach dem Durchschütteln ein klares Filtrat geben. Werden 5 ccm dieses Filtrates vorsichtig mit 5 ccm Weingeist überschichtet, so darf letzterer an der Berührungsfläche nicht milchig trübe werden. 5 ccm des klaren Filtrates dürfen, mit 1 ccm Jodlösung versetzt, nur rein gelb, nicht aber roth gefärbt werden.

**Theoretisches.** Mit dem Namen Eiweisskörper oder -stoffe, Albuminate, Proteinsubstanzen, bezeichnet man eine grosse Gruppe von Substanzen, welche im Pflanzen- und Thierkörper weit verbreitet sind und aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bestehen. Ihre empirische wie auch die nähere Zusammensetzung ist zur Zeit noch unbekannt, weil sich der Untersuchung der Eiweissstoffe die Schwierigkeiten in den Weg stellen, dass diese Substanzen mit verschwindenden Ausnahmen nicht krystallisiren, auch nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, zudem durch die meisten Operationen Umwandlungen erleiden, so dass man niemals sicher ist, noch die ursprüngliche bez. unveränderte Substanz unter den Händen zu haben. Endlich haften ihnen auch stets schwer zu beseitigende Beimengungen an (z. B. Salze), welche gleichfalls einen nicht unwesentlichen Einfluss auf ihre Eigenschaften ausüben.

Die Gewebe des thierischen Organismus bestehen zum grössten Theile aus Eiweissstoffen, welche theils in festem Zustande (z. B. die Muskeln), zum Theil in flüssiger Form auftreten, so dass man die Gewebe des Thierkörpers ansehen kann als bestehend aus geformtem, festem Eiweiss, welches mit flüssigem Eiweiss (den Gewebssäften) durchtränkt ist. Die Säfte bez. Flüssigkeiten des thierischen Organismus enthalten fast durchweg Eiweiss. Frei von Eiweiss sind bisher im normalen Zustande befunden worden: Harn, Schweiß und Thränenflüssigkeit.

Auch in jeder pflanzlichen Zelle besteht der Protoplasmaleib aus Eiweiss, und der ganze Assimilationsvorgang ist an Eiweiss gebunden, daher sind bei den Pflanzen auch am eiweissreichsten die das Wachsthum und die Assimilation besorgenden lebenskräftigen Zellen.

Die Fähigkeit, Eiweiss aus einfachen Stoffen zu bilden, kommt nur den Pflanzen, nicht auch den Thieren zu. Unter den letzteren entnehmen die Pflanzenfresser ihren Eiweissbedarf direkt dem Pflanzenreiche, die Fleischfresser nehmen das gleiche Eiweiss indirekt, auf dem Umwege durch das Thierreich, auf.

Die Zusammensetzung der einzelnen Eiweissstoffe ist von verschiedenen Forschern verschieden gefunden worden und zwar:

Kohlenstoff. . .	50—55 Proc.	Schwefel . .	0,4— 5,0 Proc.
Wasserstoff. . .	6,8—7,3 „	Sauerstoff . .	22,8—24,1 „
Stickstoff . . .	15,2—18,2 „		

Schon daraus ergibt sich, dass die einzelnen Eiweissstoffe nicht gleich zusammengesetzt, insbesondere nicht isomer sind; aus diesem Grunde hat auch die Aufstellung einer allgemeinen Eiweissformel keine Berechtigung. Soviel aber ist sicher, dass das Eiweissmolekül sehr gross ist, d. h. aus vielen Atomen besteht. Hat doch ein geistreicher Forscher die Hypothese ausgesprochen, das ganze Rückenmark sei vielleicht ein einziges

grosses Eiweissmolekül, durch dessen Beschädigung die Lebensfunktionen in ernster Weise bedroht werden. Auch die nachstehend aufgeführten, bestbegründeten Eiweissformeln dürften der Wahrheit nur relativ nahe kommen:  $C_{316}H_{338}N_{54}S_3O_{68}$  (Liebig),  $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$  (Lieberkühn),  $C_{180}H_{278}N_{44}S_2O_{60}$  (Mulder).

Eine Anzahl von Eiweisskörpern ist in Wasser löslich, eine andere unlöslich, doch sind die meisten stark quellbar, weshalb Eiweisslösungen von Manchen nur als hohe Quellungsstadien des Eiweisses angesehen werden. Unter  $40^\circ C$ . oder im luftverdünnten Raume lassen sich Eiweisslösungen meist ohne Veränderung eintrocknen. Das vorher gelöst gewesene Eiweiss bildet dann meist eine gelbliche, hornähnliche Masse, welche sich wieder in Wasser auflösen lässt. Einzelne Eiweissstoffe lassen sich sogar, ohne Veränderung zu erleiden, bis zum Sieden ihrer wässerigen Lösung erhitzen, andere dagegen werden schon bei  $50^\circ$  unlöslich und scheiden sich als Gerinnsel oder als elastische Massen ab. Ob beim Koaguliren nur eine Aenderung des physikalischen Zustandes, oder eine Aenderung der Zusammensetzung stattfindet, ist noch nicht entschieden. In wasserfreiem Zustande können die meisten Eiweisskörper, ohne Aenderung zu erleiden, auf  $100^\circ$  erhitzt werden. Die natürlich vorkommende Eiweisslösung, ebenso die aus trockenem Eiweiss künstlich bereitete wässrige Auflösung diffundiren beide nicht; dagegen diffundirt das Umwandlungsprodukt des Eiweisses das „Pepton“.

Die Peptone besitzen fast die nämliche procentische Zusammensetzung der Eiweisskörper, daher vermuthet man, dass sie aus diesen lediglich durch Wasseraufnahme entstehen. Eiweiss wird in Pepton verwandelt: 1) durch Pepsin in saurer Lösung, 2) durch Trypsin in schwach alkalischer Lösung, 3) durch Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$ , 4) durch anhaltendes Kochen mit stark verdünnten Säuren oder Alkalien.

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure oder 50 procentiger Schwefelsäure werden alle Eiweisskörper gelöst und geben als Spaltungsprodukte neben noch nicht näher erforschten Substanzen: Ammoniak und eine Reihe von Amidosäuren und amidartigen Körpern z. B. Leucin = Amidokapronsäure  $C_6H_{13}NO_3$ ; Tyrosin = Paraoxyphenyl- $\alpha$ -amidopropionsäure  $C_9H_{11}NO_3$ , Asparaginsäure = Amidobersteinsäure  $C_4H_7NO_4$ , Glutaminsäure =  $C_5H_9NO_4$ , Phenyl- $\alpha$ -amidopropionsäure =  $C_9H_{11}NO_3$ . Koncentrirte Salpetersäure führt die Eiweisskörper in gelbe Xanthoproteinsäure (s. S. 132) über, durch Kaliumpermanganat entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Oxyprotsulfonsäure (Maly). Neben den vorstehend aufgeführten Verbindungen entstehen bei der Zersetzung von Eiweissstoffen noch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure (und die Aldehyde dieser Säuren), ferner Benzoësäure und Benzaldehyd.

Mit verdünnten wässerigen Alkalien in der Kälte gemischt, entstehen die sog. Alkalialbuminate. Durch Einwirkung concentrirter Alkalien werden die Eiweissstoffe schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, unter Bildung von Schwefelalkalien (Alkalisulfiden) und Ammoniak zersetzt, daher bilden Eiweissstoffe in einer Mischung von Bleiacetat und viel Natron- oder Kalilauge beim Erhitzen dunkles Schwefelblei.

Beim Schmelzen der Eiweissstoffe mit Kali- oder Natronhydrat entsteht Wasserstoff, zugleich ein widerwärtiger Geruch nach Indol,  $C_8H_7N$ , und Skatol,  $C_9H_9N$ , ausserdem werden neben anderen Produkten Leucin und Tyrosin gebildet.

Beim Erhitzen der Eiweisskörper für sich tritt bei  $130^\circ$  Zersetzung ein: sie färben sich zunächst gelb, dann braun, dann schwarz, blähen sich stark auf.

Es entweicht Wasser, Ammoniak, Schwefelammonium, Kohlensäure; bei stärkerem Erhitzen entstehen Kohlenwasserstoffe, organische Basen, und im Rückstand verbleibt eine schwerverbrennliche Kohle (Blut- oder Knochenkohle). An der Luft erhitzt, verbrennen sie unter Verbreitung eines Geruches nach versengten Vogelfedern und Hinterlassung schwerverbrennlicher Kohle.

Die wässrige Lösung der Eiweisskörper dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ( $1^\circ$ ), doch ist das spezifische Drehungsvermögen für die verschiedenen Eiweissarten ein verschiedenes.

Reaktionen: Alle gelösten Eiweisskörper werden gefällt durch:

Bleiacetat, neutral,	Silbernitrat,
„ basisch,	Kupfersulfat,
Mercuronitrat,	Ferrichlorid,
Mercurichlorid <sup>1)</sup> ,	Pikrinsäure,
Trichloressigsäure,	Karbolsäure,

<sup>1)</sup> Der Niederschlag ist in Kochsalz löslich.



Chloralhydrat, : Ferrocyanwasserstoffsäure<sup>1)</sup>,  
 Conc. Mineralsäuren Ferricyanwasserstoffsäure<sup>1)</sup>,  
 (besonders  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HPO}_3$ ).

Für das Eintreten einer Fällung ist auch wichtig die Gegenwart oder Abwesenheit von Salzen. So z. B. fallen Essigsäure und Ortho-Phosphorsäure allein die Eiweissstoffe in der Kälte nicht, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz concentrirter Lösungen von Kochsalz oder Natriumsulfat. — Viele Eiweissstoffe werden überhaupt schon durch concentrirte Salzlösungen allein ausgefällt. So fällt eine concentrirte Ammoniumsulfatlösung alle Eiweissstoffe mit Ausnahme der Peptone.

Durch Verbrennen der Eiweissstoffe mit Natronkalk wird aller Stickstoff als Ammoniak in Freiheit gesetzt; in der nämlichen Form wird der Stickstoff der Eiweisskörper auch bei der Bestimmung nach Kjeldahl quantitativ abgespalten.

Von anderen Reaktionen der Eiweissstoffe seien noch folgende erwähnt:

1. Mit wenig Kupfersulfat und überschüssiger Natronlauge entsteht blauviolette Lösung, die durch Erhitzen röther wird. (Biuretreaktion.)
2. Jodlösung färbt alle Eiweissstoffe je nach der Concentration gelb bis braun.
3. Millon's Reagens (s. S. 67) giebt beim Erwärmen auf  $60^\circ$  rosenrothe Färbung. (Wird auch von Karbolsäure und anderen Substanzen hervorgerufen.)
4. Fröhde's Reagens (Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure) färbt sich durch Eiweissstoffe schön dunkelblau (in Folge Reduktion, die aber auch durch andere reducirende Agentien bewirkt wird, z. B. Morphin).
5. Mit wenig Zucker und viel concentrirter Schwefelsäure gemischt, entsteht intensiv rothe Färbung, die aber auch von gallensauren Salzen hervorgerufen wird.

**Eintheilung der Eiweissstoffe.** Nach der älteren Eintheilung unterschied man

a) Albumine, koaguliren beim Erhitzen ihrer Lösung. b) Caseine, koaguliren nicht durch Erhitzen, wohl aber durch Säuren oder Fermente. c) Fibrine, nur innerhalb des Organismus in löslicher Form bekannt.

Gegenwärtig classificirt man die Eiweissstoffe zunächst in thierische und pflanzliche, von denen übrigens die letzteren wenig gut durchforscht sind. Als Unterabtheilungen haben die von Hoppe-Seyler aufgestellten wohl zur Zeit ziemlich allgemeine Gültigkeit erlangt. Der letztere unterscheidet:

1) *Albumine*. Sie sind in Wasser leicht löslich und werden nicht gefällt: durch sehr verdünnte Säuren, durch kohlensaure Alkalien, concentrirte Salzlösungen. Dagegen werden sie gefällt: durch Erhitzen auf  $70-75^\circ \text{C}$ ., durch starke Mineralsäuren, durch Salze der schweren Metalle und durch die oben angegebenen allgemeinen Fällungsmittel. Concentrirte Mineralsäuren im Ueberschuss wandeln sie in *Acidalbumine*, Aetzalkalien, in *Alkalialbuminate* um. Solche Albumine finden sich als:

- a) Serumalbumin im Blutserum, Lymphe, Chylus, Milch, serösen Transsudaten etc. Wird durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Aether nicht koagulirt, aber durch mit Salzen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) gesättigte verdünnte Säuren (als *Acidalbumin*) gefällt.
- b) Eieralbumin (das Albumin des Arzneibuches) wird in der wässrigen Lösung durch Aether langsam koagulirt. Durch concentrirte Salzsäure wird es gefällt. Die schwach salzsaure Lösung wird durch viel Wasser gefällt, der Niederschlag löst sich nur schwer in Wasser.
- c) Muskelalbumin, der hauptsächlichste Eiweissstoff der Muskeln, gerinnt schon bei  $46-47^\circ$ , ist weniger gut gekannt und gehört vielleicht zu den Globulinen.

2) *Globuline*<sup>2)</sup>. Sie sind in Wasser nicht, aber in neutralen (5—10proc.) Salzlösungen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ , nicht aber  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) löslich und gerinnen beim Erhitzen auf  $75^\circ$ . Die Lösungen in Neutralsalzen werden durch Zusatz von viel Wasser gefällt, desgleichen durch Sättigen mit Magnesiumsulfat.

- a) Vitellin, das Eiweiss des Eidotters; wird durch Kochsalz nicht gefällt. Die möglichst concentrirte Lösung in 10proc. Kochsalzlösung gerinnt bei  $70-75^\circ$ .

<sup>1)</sup> Bei Gegenwart von Essigsäure.

<sup>2)</sup> Zuerst in der Krystalllinse des Auges (= globulus) aufgefunden und nach dieser benannt.

- b) Myosin, Haupteiwissstoff der Muskeln, leicht löslich in Kochsalz- oder in Salmiaklösung, wird aber beim Sättigen mit diesen Salzen ausgefällt.
- c) Serumglobulin, Paraglobulin, fibrinoplastische Substanz, das Globulin des Blutserums, ist in Wasser unlöslich, in verdünnten Salzlösungen leicht löslich. Durch Sättigen mit Magnesiumsulfat, sowie durch wiederholtes Sättigen mit Kochsalz wird es abgeschieden.
- d) Fibrinogen, derjenige Eiweissbestandtheil des Blutes, welcher das Gerinnen desselben veranlasst. Giebt mit Serumglobulin und Fibrinferment Ausscheidung von Fibrin. Wird durch Sättigen seiner Lösung mit Kochsalz ausgefällt.

3) *Fibrine* sind im Organismus nicht präformirt enthalten, sondern entstehen erst bei der Gerinnung von Blut, Lymphe, Chylus etc. als elastische zähe Massen, unlöslich in Wasser, in feuchtem und noch frischem Zustande in Salzlösungen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ), noch stärker in verdünnten Säuren aufquellend, in natürlichem oder künstlichem Magensaft leicht löslich. Bei 75° unter Schrumpfung koagulirend und dann im Magensaft schwer löslich.

4) *Acidalbumine* entstehen durch Einwirkung sehr verdünnter Salzsäure auf Albumine oder Globuline, ebenso bei der Auflösung irgend eines Eiweissstoffes in starker Mineralsäure, als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Pepsin + Salzsäure auf gelöste oder koagulierte Eiweissstoffe, endlich bei der Behandlung der Albumine oder Globuline mit gewissen Metallsalzen ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ). Sie sind unlöslich in Wasser und in neutralen Salzlösungen, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure und in Sodalösung und werden aus diesen Lösungen durch vorsichtiges Neutralisiren, ebenso aus der sauren Lösung durch Sättigen mit Kochsalz ausgeschieden. Durch Atzalkalien werden sie in Albuminate übergeführt. Jedem genuinen Eiweisskörper entspricht wahrscheinlich ein besonderes Acidalbumin.

Syntonin, aus todtstarrem Muskelfleisch erhalten, ist das Acidalbumin des Myosins.

5) *Albuminate* entstehen beim Behandeln von Eiweissstoffen mit ätzenden Alkalien. Sie sind in verdünnten Säuren löslich und werden aus diesen Lösungen durch starke Säuren, ebenso durch Neutralsalze gefällt. In Wasser sind sie nicht ganz unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich löslich.

Milch-Casein ist das in der Kuhmilch enthaltene Albuminat.

6) *Koagulierte Eiweissstoffe* entstehen aus den (1—5) aufgeführten, löslichen, durch Erhitzen, Füllen mit Alkohol etc. Sie sind unlöslich in Wasser, kaum löslich in verdünnten Säuren (aber quellbar) und in Sodalösung. Durch Pepsin + Salzsäure werden sie zunächst in Acidalbumine, dann in Peptone übergeführt.

7) *Hemialbumosen, Albumosen, Propeptone*, entstehen als Zwischenglied zwischen Acidalbuminen und Peptonen bei Einwirkung von Pepsin + Salzsäure auf Eiweiss. Löslich in Wasser, leichtlöslich in Säuren, Alkalien und Salzen und in diesen Lösungen durch Erhitzen zum Sieden nicht gerinnend, dagegen fällbar durch Essigsäure (oder Salzsäure) + Ferrocyankalium, ebenso durch Essigsäure bei gleichzeitiger Sättigung mit Salzen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ). Koncentrirte Salpetersäure erzeugt einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Gelbfärbung löst, beim Erkalten wieder erscheint. Giebt schon in der Kälte die Biuretreaktion.

8) *Peptone* sind die Endprodukte der Einwirkung von Pepsin in saurer oder Trypsin in alkalischer Flüssigkeit auf Eiweissstoffe, aus denen sie auch bei der Fäulniss entstehen. Sie sind in Wasser leicht löslich und werden weder durch Essigsäure + Ferrocyankalium, noch durch Essigsäure + Kochsalz, noch durch Salpetersäure, wohl aber durch Mercurichlorid, Gerbsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. Sie geben die Millon'sche und die Biuretreaktion. Durch Erhitzen auf 130—140° geht trocknes Pepton in Hemialbumose über.

9) *Amyloid*, pathologisch in Leber, Nieren, Milz auftretend, ist unlöslich in Wasser, wird durch Jod mahagonibraun, durch Jod und Schwefelsäure violett bis blau.

10) *Albuminoide*. Unter diesen werden den Eiweissstoffen nahestehende Substanzen bezeichnet:

Mucin (Schleimstoff), Nuclein, Hauptbestandtheil der Zellkerne (phosphorhaltig), Keratin, Elastin (Substanz des elastischen Gewebes), Collagen (Substanz des Bindegewebes), Glutin (Knochenleim), Chondrigen (Knorpelsubstanz), Chondrin (Knorpelleim).

Im pflanzlichen Organismus sind bisher aufgefunden worden:

1. Pflanzen-Albumine, noch nicht rein dargestellt, aber beim Erhitzen der meisten Pflanzensäfte sich abscheidend (z. B. bei der Extrakt-darstellung).

2. Pflanzen-Globuline verhalten sich wie die thierischen, doch sind sie in reinem Wasser etwas löslich. Das Globulin des Kürbis und der Paranauss können krystallisirt erhalten werden.
3. Pflanzen-Fibrine. Hierher gehören die sog. Kleberproteinstoffe, welche sich bei der Darstellung des Klebers aus den im Mehl ursprünglich vorhandenen Globulinen bilden.
4. Pflanzen-Albuminate. Hierher gehören die sog. Pflanzen-caseine, z. B. das Legumin.
5. Koagulierte Pflanzeneiweissstoffe entsprechen in ihrem Verhalten im Allgemeinen der analogen Klasse der thierischen Eiweissstoffe.

Als *Albumen ovi siccum* hat das Arzneibuch das aus den Hühnereiern zu gewinnende Eieralbumin aufgenommen.

**Darstellung.** Man öffnet frische Hühnereier vorsichtig und trennt sorgfältig den Dotter von dem Eiweiss, so dass der sog. Hahnentritt zu dem letzteren kommt. Zur Abscheidung der Häute lässt man das Eiweiss nun durch ein feines Seidensieb laufen, was man durch Rühren mit einem feinen Pinsel befördern kann. Doch muss man sich hüten, zu stark zu reiben, um Schaumbildung zu vermeiden. — Oder man lässt das Eiweiss 24–30 Stunden an einem kühlen Orte stehen, damit sich die Häute absetzen.

Die durch Absetzen geklärte Eiweisslösung wird alsdann auf flache Porzellanteller in nicht zu dicker Schicht gegossen und in gut ventilirten Trockenräumen bei einer 55° nicht übersteigenden Temperatur eingetrocknet. Das Eintrocknen ist zu beschleunigen, um Fäulniss zu verhindern. Die trockene Masse wird von den Tellern abgestossen und alsdann bei Zimmertemperatur nachgetrocknet. Bei dem Eindunsten kann man selbstverständlich auch Vacuumapparate benutzen.

Zur Entfernung kleiner Mengen beigemengten Dotters bringt man in Fabriken das Eiweiss in einen hölzernen Kübel von 150 l Inhalt, welcher am Boden ein Zapfloch hat. Auf 100 l Eiweiss fügt man 250 g Essigsäure von 1,04 spez. Gewicht und 250 g Terpentinöl, rührt das Ganze gut durch und lässt es 24–36 Stunden ruhig stehen. Das Terpentinöl nimmt die Dotterantheile auf und steigt in die Höhe, mechanische Verunreinigungen setzen sich zu Boden. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes kann man eine völlig klare Flüssigkeit erzielen, welche zu Primawaare verarbeitet wird, während die hinterbleibenden, nicht ganz klaren Reste eine Secundawaare liefern. Die essigsäure Lösung wird mit Ammoniak schwach neutralisirt und dann, wie vorher angegeben, zur Trockne gebracht. Doch sollte zum pharmaceutischen Gebrauche ein solches gekünsteltes Präparat, das sich für technische Zwecke ganz gut eignet, nicht verwendet werden.

Für 1 kg trockenes Eiweiss sind etwa 250–300 Eier erforderlich.

**Eigenschaften.** Das trockene Hühnereiweiss des Arzneibuches bildet gelbliche, amorphe, durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Massen, oder ebensolche Blättchen, oder ein gelbliches grobes Pulver. Es ist geruchlos und ohne ausgesprochenen Geschmack (denn dass es etwas weichlich schmeckt, wird Niemand leugnen). — Mit Wasser giebt es eine neutrale, trübe Lösung, welche durch Filtriren geklärt werden kann. In Weingeist oder in Aether ist es nicht löslich. Um eine wässrige Lösung herzustellen, übergiesst man das Eiweiss zweckmässig mit Wasser von 40° C. und lässt es unter öfterem Umschwenken an einem 30–40° warmen Orte stehen. Hierbei die Temperatur sorgfältig mit einem richtigen Thermometer zu kontroliren, ist unerlässlich.

Fügt man zu 5 ccm der wässrigen Lösung (1 = 100) 10 Tropfen Salpetersäure und erhitzt, so scheiden sich Flocken von geronnenem Eiweiss aus. Neben dieser vom Arzneibuche angegebenen Identitätsreaktion zeigt die wässrige Eiweisslösung alle die für die Eiweissstoffe und speziell auch für die Albumine (S. 244) angegebenen Reaktionen.

**Prüfung.** Das trockene Hühnereiweiss sei nur schwach gelblich gefärbt, geruchlos, fast geschmacklos, und seine wässrige Lösung reagire neutral. Stark gefärbte, unangenehm, z. B. schwach faulig riechende, ausgesprochenen (z. B. saueren, alkalischen oder süssen) Geschmack zeigende, alkalisch oder sauer reagirende Präparate sind ohne Weiteres zu verwerfen. — In 20–30 Th. Wasser löse es sich zu einer trüben Flüssigkeit auf. Würden erhebliche Mengen ungelöst bleiben, was der Praktiker sofort sieht, so läge ein durch Ueberhitzen theilweise koagulirtes, gleichfalls unbrauchbares Präparat vor.



Werden 10 ccm der 1procentigen Lösung mit 5 ccm Karbolsäurelösung (1:20) gemischt und darauf 5 Tropfen Salpetersäure zugefügt, so wird alles Eiweiss gefällt (der Reaktion von Méhu nachgebildet), und die Mischung muss nach dem Durchschütteln ein klares Filtrat geben. Ist das Filtrat trüb und schleimig, so enthält es wahrscheinlich Gummi oder Dextrin. Man erkennt diese genauer, wenn man 5 ccm des Filtrates mit 5 ccm Weingeist überschichtet. Es darf alsdann an der Berührungsfläche eine Trübung nicht auftreten (Gummi, Dextrin). — 5 ccm des klaren Filtrates dürfen mit 1 ccm Jodlösung versetzt, nur rein gelb, nicht aber roth gefärbt werden (Dextrin). Die Abscheidung des Eiweisses unter den vom Arzneibuche angegebenen Bedingungen geht nicht immer sofort vor sich; es empfiehlt sich daher, die mit Salpetersäure und Karbolsäure gemischte Lösung stark zu schütteln und vor dem Filtriren 5 Minuten bei Seite zu stellen, sonst können auch gute Präparate trübe Filtrate geben.

Zu empfehlen ist, eine Aschenbestimmung auszuführen. Reines Eiweiss giebt nicht über 5 Proc. Asche.

Fremde Zusätze, welche dem Eiweiss etwa zu Konservierungszwecken (Salicylsäure und dergl.) gemacht worden sind, erkennt man am besten durch Dialyse.

**Anwendung.** Zu *Liquor ferri albuminati*; zu Injektionen von Quecksilberalbuminat-Natriumchlorid, als Reagens. In der Technik wird Hühnereiweiss und Bluteiweiss, namentlich in der Zeug-Druckerei, in grossen Mengen verbraucht. 1 Theil trocknes Hühnereiweiss entspricht etwa 7—8 Theilen flüssigem Hühnereiweiss.

**Tata-Eiweiss.** Im Weissen des Eies der Nesthocker (Uferschwalben, Staar etc.) und des Kiebitz scheint ein anderes Eiweiss enthalten zu sein. Dasselbe giebt beim Kochen ein durchsichtiges Coagulum (Tarchanoff).

## Aloë.

**Aloë.** *Succus Aloës inspissatus.* Aloë Barbadosis und Socotrina (Brit.).

Aloës du Cap. Aloës des Barbades (Gall.).

Der eingekochte Saft der Blätter von Aloë-Arten des Kaplandes, vorzüglich von *Aloë ferox* und *Aloë africana*. Dunkelbraune Masse von eigenthümlichem Geruche und bitterem Geschmacke, leicht in grossmuschelige, glasglänzende Stücke und in scharfkantige, röthliche bis hellbraune, durchsichtige Splitterchen brechend, welche sich unter dem Mikroskope nicht krystallinisch erweisen. In der Wärme des Wasserbades darf Aloë anfangs erweichen, doch nicht zusammenfliessen; völlig ausgetrocknet und auf das Feinste zerrieben, giebt sie ein gelbes Pulver, welches bei 100° nicht zusammenbacken und seine Farbe nicht verändern darf. Siedendes, reines Chloroform wird durch Aloë gar nicht, reiner Aether nur sehr schwach gelblich gefärbt. Der so durch Aloë gefärbte Aether hinterlässt nach dem Abdunsten einen sehr geringen, gelben, schmierigen Rückstand.

5 Theile Aloë müssen mit 10 Theilen siedendem Wasser eine fast klare Lösung geben, aus welcher sich jedoch in der Kälte ungefähr 3 Theile wieder abscheiden. Eine Lösung in 5 Theilen Weingeist muss auch in der Kälte klar bleiben.

**Geschichtliches.** Die Aloë scheint seit sehr alten Zeiten medicinische Verwendung gefunden zu haben. Die älteste Urkunde darüber ist im Papyrus Ebers aus dem 2. Jahrtausend v. Chr. enthalten, indessen ist es zweifelhaft, ob hier wirklich unsere Droge und nicht das unten zu erwähnende Aloëholz gemeint ist. Von Alexander dem Grossen (333 v. Chr.) berichtet eine mittelalterliche Sage, dass er Jonier nach der Insel Socotra geschickt habe zur Kultur der Aloë. Dioskorides und Plinius erwähnen die Aloë, unterscheiden mehrere Sorten und sprechen von Verfälschungen derselben. Seit der christlichen Zeitrechnung ist die Aloë eines der gebräuchtesten Arzneimittel gewesen. Alexander Trallianus, Arzt zu Tralles in Lydien, später in Rom (6. Jahrhundert), bereitete bereits ein wässriges Aloëextrakt. Im nördlichen und mittleren Europa war die Aloë frühzeitig bekannt, sie findet sich im 12. Jahrhundert in den deutschen Arzneibüchern. Im 16. Jahrhundert gelangte die Kultur der Aloë vulgaris Lam. nach Amerika.

Unter der schon in der Bibel erwähnten Aloë ist jedenfalls das auch später mit Aloë bezeichnete und als Kau- und Räuchermittel benutzte harzreiche Aloëholz, *Lignum Aloës* s. *Agallochi*, das Holz von *Aquilaria Agallocha* Roxburgh, einem in Cochinchina, Assam etc. einheimischen Baume aus der Familie der Thymelaeaceae, zu verstehen. Beim Erhitzen verbreitet dieses Holz einen sehr lieblichen, animeartigen Geruch.

Das Wort Aloë soll von dem Syrischen *Alwā* abstammen.

**Abstammung und Gewinnung.** Zur Gewinnung des Aloësaftes dienen die Blätter strauch- oder baumförmiger Arten der Gattung Aloë, welche mit den

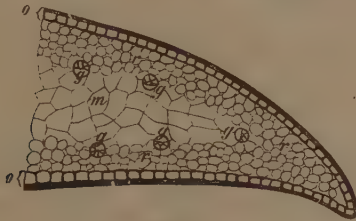


Fig. 51.



Fig. 52.

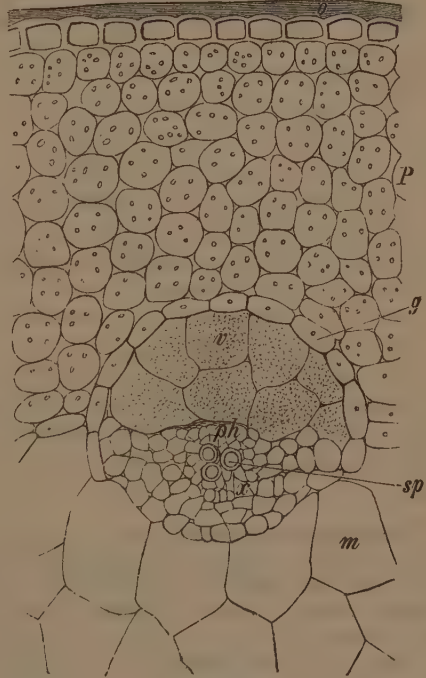


Fig. 53.

Gattungen *Apicra*, *Haworthia*, *Lomatophyllum* und *Gasteria* die Gruppe der Aloineen, Familie der Liliaceen bildet.

Die Blätter der Aloëarten sind oft mehrere Fuss lang, schwert- oder sichel-förmig mit lederiger Oberhaut und wenig Spaltöffnungen, am Rande in der Regel gezähnt. Der Querschnitt zeigt ein nach Ober- und Unterseite gleich-mässig entwickeltes Rindenparenchym (Fig. 51), welches eine stark entwickelte

Mittelschicht oder Mark („m“) mit grossen, von farblosem Pflanzenschleim erfüllten Zellen einschliesst. An der Grenze von Rinde und Mittelschicht liegen zahlreiche Gefässbündel *g*, deren Siebtheil (Fig. 53 *ph*) aus zum Theil sehr grossen erweiterten Parenchymzellen *v* besteht, die nach Prollius als erweiterte Phloemzellen anzusehen sind. Dieselben sind im Längsverlauf durch Querwände getrennt und enthalten den Aloësaft, welcher als Emulsion aus Harztheilen und einer Aloinlösung zu den Milchsäften zu rechnen ist. (Prollius, Arch. d. Pharm. 1884.)

Zur Darstellung der officinellen Aloë gelangen nach dem Arzneibuche in erster Linie die Blätter von *Aloë africana* Miller und *ferox* Miller zur Verwendung. Für Aloë africana ist neuerdings die Uebereinstimmung des Saftes dieser Pflanze mit der Droge durch eine Reaktion (siehe dort) nachgewiesen. Bezüglich der zweiten Art sind in neuerer Zeit Zweifel laut geworden, da von derselben auch matte Natal-Aloë gewonnen wird. Vergl. indessen das auf der folgenden Seite über die Entstehung der verschiedenen Typen Gesagte.

Da die Darstellung der Aloë am Kap ganz in den Händen der Eingeborenen liegt, ist die gelegentliche Anwendung anderer grossblättriger Arten, wie Aloë spicata L., A. lingua Mill., A. vulgaris Lam. (Fig. 52), A. arborescens Mill., A. Commelini Willd., A. succotrina Lam., A. plicatilis Mill., nicht ausgeschlossen. (Ueber die Stammpflanzen der nicht officinellen Sorten siehe dort.)

Zur Gewinnung der Droge wird der ausfliessende Saft der abgeschnittenen Blätter, welcher in Folge des Saftdruckes freiwillig aus der Schnittstelle austritt, in einem eine flache Grube auskleidenden Felle oder in einem hölzernen Kasten gesammelt und in eisernen Gefässen sorglos eingekocht, in Kisten gefüllt und über Kapstadt, Algoa-Bay und Mossel-Bay ausgeführt.

In Westindien, wo Aloë kultivirt wird, findet die Ernte bald nach der Regenzeit statt, weil dann die Pflanze am saftigsten ist. Die Blätter werden durch einen Kreisschnitt am Grunde der Krone abgetrennt, in einen schräg stehenden, rinnenförmigen Trog gestellt und der abfliessende Saft in kupfernen Kesseln unter stetem Umrühren bis zu einem gewissen Punkte eingedampft.

Neuerdings erfolgt das Abdampfen in eigenen Kochhäusern, „boiling houses“, zum Theil unter Anwendung von Dampf. Zu diesem Zwecke wird der Saft oft lange Zeit zur Ansammlung grösserer Vorräthe aufbewahrt und macht eine Gährung durch, welche eine dunklere Farbe der Droge bedingt.

Auf Sokotra lässt man den Saft einfach in Häuten an der Sonne eintrocknen oder verarbeitet ihn wie am Kap.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Darstellung der Aloë, insbesondere die der Kap-Aloë verbesserungsfähig ist. Es eröffnet sich in der Aloëkultur und zweckmässigen Gewinnung eine günstige Aussicht für unsere afrikanischen Kolonien. Die Aloë bedarf keiner besonderen Pflege, und die Anpflanzung kann, wie in Westindien, durch Setzlinge geschehen. Bei Gewinnung einer guten Droge würde es nur der Einführung dieser Aloë in das Arzneibuch bedürfen, um unseren Kolonien ein werthvolles Monopol zu sichern.

**Handelssorten und Typen.** Sämmtliche Aloësorten des Handels lassen sich in 2 Gruppen sondern: in glänzende, Typus der *Aloë lucida*, und matte, Typus der *Aloë hepatica*. Zu ersterem gehört die Kap-Aloë, die Aloë lucida der älteren Autoren, und die in Ostindien gewonnene glänzende Jaffarabad-Aloë. Zum zweiten Typus alle anderen bekannten Sorten (vielleicht mit Ausschluss der nicht genügend bekannten Madagaskar-Aloë).

Der Typus der *Aloë lucida* zeigt glänzende Oberfläche und muscheligen, glänzenden Bruch. Die Kanten der Bruchstücke und kleine Splitter lassen Licht durchfallen. Auf dem Objektglase mit Wasser eingeweicht, sind unter dem Mikroskop keine Krystalle von Aloïn zu erkennen.

Der Typus der *Aloë hepatica* ist durch matte, hell oder oft dunkel leberbraune Oberfläche, ebensolchen Bruch und nichtdurchscheinende Splitter gekennzeichnet. Unter dem Mikroskop sind bei der oben angegebenen Behandlung Aloïnkryrstalle erkennbar.



Der Grund dieser Verschiedenheit wurde früher in der Abstammung gesucht. Neuere Forscher vermuthen ihn in der Bereitungsweise der Droge. Obgleich bereits Pereira es ziemlich wahrscheinlich gemacht hat, dass die Anwendung grösserer Wärme ein Schmelzen der Krystalle und in Folge dessen die Bildung glänzender Aloësorten bedingt, so finden sich in den neueren Werken doch keine oder ungenaue oder unvollständige Angaben.

Prollius hat zuerst (in der Real-Encyclopädie der Ph. Band I) den experimentellen Nachweis geführt, dass diese Verschiedenheiten ihren Grund in der Bereitungsweise haben. Neuere Versuche haben ihm die dort entwickelten Ansichten bestätigt.

Das Ergebniss ist folgendes: Alle glänzenden Aloësorten sind durch Anwendung starker Hitze entstanden. Die in jedem Aloësaft enthaltenen Aloëkrystalle schmelzen in grösserer Hitze, besonders beim Unterlassen des Umrührens des Saftes, und bilden eine glasige Masse, welche das glänzende Aussehen der Aloë lucida hat.

Der Beweis der Richtigkeit dieser Auffassung liegt einerseits in dem Verhalten reiner Aloëkrystalle beim Schmelzen, sodann aber auch darin, dass es Prollius gelang, aus den matten Sorten Westindiens und der matten Natal-Aloë durch Auflösen in Wasser und starkes Einkochen Aloë mit allen Eigenschaften der glänzenden Sorten zu erhalten.

Die Aloësorten des Handels lassen sich nach ihrer Heimat gruppieren in:

#### A. Süd-Afrikanische Sorten.

1. **Kap-Aloë.** Die in Deutschland und den meisten centraleuropäischen Ländern offizinelle Sorte. Sie wird aus dem Kaplande über Kapstadt, Algoa-Bay und Mossel-Bay in Kisten zu ca. 100 Pfund, die oft mit Schaffellen ausgekleidet sind, ausgeführt. Sie ist die typische Aloë lucida. Weiteres s. S. 252. Marktwert etwa  $\frac{1}{3}$  der guten matten Sorten. Produktion gleich allen übrigen Sorten zusammen.

2. **Natal- oder Matte Kap-Aloë.** Helleberbraun, auf dem Bruche oft fast gelb. Soll in Natal bei Pietermaritzburg aus Aloë Barberae Dyer. gewonnen werden. Vielleicht dient auch Aloë succotrina Lam. zur Gewinnung und mit Sicherheit Aloë ferox Mill. Produktion nur einige Kisten im Jahre. Preis um die Hälfte höher als Kap-Aloë, wegen der Leberfarbe, aber medicinisch weniger wirksam, weil wenig löslich.

#### B. Ost-Afrikanische Sorten.

3. **Socotra - Aloë.** Unter diesem Namen gehen im Handel offenbar mehrere Produkte.

Auf der Insel Sokotra wird Aloë aus Aloë Perryi Baker gewonnen. Kommt in flüssigem oder halbflüssigem Zustand in den orientalischen Handel. Eine Sokotra-Aloë in Stücken bildet braunrothe oder granatrothe Massen, deren Splitter etwas an die durchsichtigen Sorten erinnern.

Eine andere als Sokotra bezeichnete Sorte ist pechschwarz und bildet, nach den Bruchstücken zu urtheilen, flache, rundliche Kuchen. Sie riecht besonders beim Erwärmen sehr stark nach Buttersäure. Als Sokotra-Aloë geht auch solche von den Küsten des Rothen Meeres und vom Golf von Aden, und dürfte dann identisch sein mit der dunklen Mocca- oder Mocha- oder Yamani-Aloë.

Diese Verhältnisse bedürfen noch sehr der Untersuchung.

4. **Braune Zanzibar-Aloë.** Kommt aus dem nördlichen Central-Afrika und wahrscheinlich auch von Sokotra nach Zanzibar und ist im Aeusseren der festen Socotra-Aloë am ähnlichsten. Verpackung zu 30 bis 40 Pfund in Affenhäuten oder in beliebigen Gefässen der Eingeborenen oder in Backpfannen, Schüsseln u. s. w. von Steingut oder Zinn. An der Küste wird dieselbe in Manchesterkisten umgepackt. Oft mit Steinen und Erde verfälscht, wird auch als Bombay-Aloë bezeichnet und kommt nicht nach Europa. In neuester Zeit wird Aloë in Zanzibar auch von kultivirten Pflanzen gewonnen.

5. **Schwarze Zanzibar-Aloë.** Unregelmässige schwarzbraune, bröckelige Massen, oft mit Pflanzenresten vermischt.

6. **Madagaskar-Aloë.** Sie soll pechschwarz und glasglänzend sein, würde also dann der dritte Vertreter des Typus lucida sein.

## C. Westindische Sorten.

7. **Curaçao-Aloë.** Sammelname für das auf den Inseln Curaçao, Bonaire und Aruba gewonnene Produkt. Man hielt die Stammpflanze bisher für identisch mit der von 8. In neuester Zeit ist sie als *Aloë chinensis* Baker bestimmt worden.

Sie ist dunkelbraun, oft fast schwarz, oft auch mehr leberfarbig und bildet harte Kuchen. Die Unterschiede in der Farbe haben ihren Grund in der mehr oder weniger langen Aufbewahrung des Saftes (siehe Gewinnung). Im Handel wenig geschätzt und so billig wie Kap-Aloë.

8. **Barbados-Aloë.** Auf Barbados von *Aloë vulgaris* Lam. oder einer Varietät, *A. barbadensis*, gewonnen (s. Gewinnung). Matte, dunkelleberbraune oder chokoladenfarbige Massen. Im Handel in Kürbisschalen von 10–15 Pfund Inhalt oder in Kisten von 60–100 Pfund. Die Produktion beläuft sich auf  $\frac{2}{3}$  der ganzen Aloëproduktion. Die Preise dieser hauptsächlich in England verbrauchten Sorte sind oft so hoch wie die der indischen Sorten.

Kapartige Aloë des englischen Handels ist eine etwas glänzende Aloë von Barbados und Curaçao, die jedoch beim längeren Liegen in die matte Form übergeht. Eine vorliegende Probe zeigt die Merkmale der echten matten Aloësorten.

9. **Jamaica-Aloë.** Eine vorliegende aus *A. vulgaris* als Versuch hergestellte Probe ist pechschwarz, auf dem Bruche leberbraun.

## D. Ostindische Sorten.

10. **Matte Jaffarabad- oder Dschaffarabad-Aloë** von *Aloë striatula* Kunth kommt wie die folgenden über Dschaffarabad in den Handel. Sie bildet pechschwarze, 2 cm dicke, harte Kuchen von muscheligen Bruch.

11. **Glänzende Jaffarabad.** Abstammung unbekannt, der Kap-Aloë sehr ähnlich (unterscheidende Reaktion siehe unter Reaktionen), und neben dieser die einzige, dem Typus *lucida* zugehörige Sorte.

12. **Musumbra-Aloë** aus dem Bezirk Bangalore in Mysore (Vorder-Indien) in den Handel gebracht. Sie besteht aus einer schwarzen, porösen, bröckeligen, kaum an Aloë erinnernden Masse, welche meist cylindrische,  $\frac{1}{2}$  bis 1 Pfund schwere Stücke bildet. Sie ist minderwerthig. Siehe unter Bestandtheilen.

Der Hauptstapelplatz ist London, von hier beziehen die anderen Länder. 1886–91 lieferten jährlich im Durchschnitt: Südafrika 300 000 k, Curaçao und Barbados 170 000 k, Bombay 50 000 k. Amerika bezieht grosse Mengen Kap- und daneben Ostindische und Zanzibar-Aloë.

England behält zum eigenen Gebrauch Westindische, insbesondere Barbados und Ostindische, dagegen nur wenig Kap-Aloë.

Das Festland von Europa braucht nur wenig Ost- und Westindische Sorten, dafür aber gut Dreifünftel aller Kap-Aloë.

Welche dieser Sorten vorzuziehen ist, ist schwierig zu sagen. Die Wirkung der meisten dürfte ziemlich gleich sein. Natal-Aloë ist sehr schwer löslich. Dagegen ist Kap-Aloë von allen Sorten am reichlichsten in Spiritus und Wasser löslich und von diesem Gesichtspunkte aus für medicinische Zwecke vorzuziehen.

**Eigenschaften und Reaktionen.** Die officinelle Kap-Aloë ist durch die Beschreibung des Arzneibuches genügend gekennzeichnet. Der Farbenangabe wäre hinzuzufügen: „im reflektirten Lichte grünlich-schwarz“, denn in dieser Beleuchtung erscheint die Aloë dem beobachtenden Auge zuerst, während die braune Farbe mehr an kleinen Splittern hervortritt.

Unter dem Mikroskop soll sie keine Krystalle, d. h. Aloëin zeigen. (Cf. Handelssorten und Typen).

Sie ist löslich in Kalilauge, Ammoniak, concentrirter Essigsäure, Glycerin und absolutem Alkohol. Kochendes Wasser löst ebenfalls, aber in der Kälte scheidet sich das Harz aus, während Aloëin in Lösung bleibt (siehe Bestandtheile).

Unlöslich ist sie in Benzol, Chloroform, Petroläther, und fast unlöslich in Aether. Das spez. Gewicht in Petroleum gewogen ist 1,364; Schmelzpunkt über 100°.

Die übrigen Aloësorten verhalten sich ähnlich.

Eine Identitätsreaktion für Kap-Aloë ist von Bainbridge und Morrow angegeben worden. Uebergiesst man einen Splitter der Aloë mit concentrirter

Salpetersäure, so entsteht nach einigen Minuten eine grüne Färbung, im Gegensatz zu der röthlichen anderer Sorten. Besonders werthvoll ist diese Reaktion zur Unterscheidung von der glänzenden Jaffarabad-Aloë, bei welcher die Grünfärbung nie eintritt, und gerade diese ist die einzige Sorte, welche im Aeusseren die meiste Aehnlichkeit mit Kap-Aloë zeigt.

Eine Reaktion auf Aloë, welche unter allen Umständen brauchbar ist, giebt es zur Zeit noch nicht.

Die bis jetzt beste Reaktion ist die von Klunge angegebene. Nach diesem versetzt man eine bis fast zur Farblosigkeit verdünnte, wässrige Aloëlösung mit einigen Tropfen einer Kupfersulfat-Lösung. Es tritt eine gelbe Färbung der Flüssigkeit ein, die auf Zusatz von festem Chlornatrium beim gelinden Erwärmen röthlich wird. Dieselbe Färbung tritt beim Zusatz von Chlornatrium und etwas Alkohol ohne Erwärmen ein.

Das Eintreten dieser Reaktion zeigt mit Sicherheit Aloë an, doch beweist das Ausbleiben derselben nicht in allen Fällen die Abwesenheit von Aloë.

Eine weitere gute Reaktion, die aber auch bei Gegenwart von anderen, Chrysophansäure haltenden Stoffen, wie Rharbarber und Senna, ferner von einigen gerbstoffhaltigen Stoffen (Catechu, Galläpfeln, Curcuma) hervorgebracht wird, ist von Bornträger angegeben.

Man schüttelt die alkoholischen Auszüge mit Petroläther aus, versetzt diesen Auszug mit Ammoniak im Ueberschuss und erwärmt; tritt keine rothviolette Färbung auf, so ist Aloë nicht vorhanden.

Alle Reaktionen beruhen auf dem Verhalten des Aloïn; das Harz ist dabei unbetheiligt. (Bainbridge und Morrow, Pharm. Journ. Transact. 1890.)

**Bestandtheile.** Die Aloësorten des Handels bestehen aus Gemischen von Aloëharz mit einem krystallisirbaren Bitterstoff, dem Aloïn, kleinen Mengen Extraktivstoffen, Feuchtigkeit, Asche und Spuren ätherischen Oeles.

#### Hundert Theile enthalten:

	Harz	Feuchtigkeit	Asche
Barbados . . . . .	22	7	8
Curacao . . . . .	24	3	9
Matte Ostindische . . . . .	33	3,2	5
Natal . . . . .	36	4	2
Kap . . . . .	40	7	2,1
Schwarze Zanzibar . . . . .	40	3,7	8,3
Hepatic . . . . .	40	4,0	4,5
Musurah . . . . .	18,9	3,6	21,8

Der wichtigste, weil physiologisch wirksamste Bestandtheil ist das Aloïn, vom Apotheker Th. Smith in Edinburg 1850 entdeckt.

Man erhält es durch Ausziehen der Aloë mit saurem Wasser oder durch Amylalkohol.

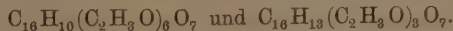
Das Aloïn der verschiedenen Aloësorten ist chemisch nicht übereinstimmend, unterscheidet sich auch durch Reaktionen, worauf diejenigen, bei Aloësorten verschiedener Abstammung beruhen.

Zur Unterscheidung der Aloïne verschiedener Abstammung bezeichnet man kurz dasjenige der Sokotra-Aloë als Sokaloïn, der Barbados-Aloë als Barbaloïn, Curacaoaloïn als Curacaloïn, Zanzibaraloïn als Zanzaloïn u. s. w. Sie krystallisiren in weissen oder gelben prismatischen Nadeln, welche bei etwa 55° zu einer durchsichtigen Masse schmelzen. Ihre Konstitution und Formel sind noch unsicher. Als genaueste Angaben können die von Grönewold (Arch. d. Ph. 1890 p. 165) gemachten gelten; nach ihnen hat Barbaloïn und Curacaloïn die Formel  $C_{16}H_{10}O_7$ , Nataloïn  $C_{24}H_{36}O_{10}$ .

Die Aloïne bilden durch Austausch von H gegen Br Bromaloïne, z. B.:

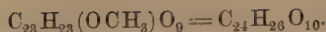


Ferner bildet nach Grönewold Barbaloïn Acetylaloïne z. B.:



Nach Grönewold enthält Nataloïn eine Methoxylgruppe und ist die Konstitution demnach:





Die erwähnten 3 Aloine binden wechselnde Mengen Krystallwasser, welcher bislang nicht bekannte Umstand die verschiedenen Analysenergebnisse früherer Forscher veranlasst haben kann.

Als Oxydationsprodukte des Aloin werden Kohlensäure, Oxalsäure, Pikrin- und Chrysaminsäure angegeben. Letztere fehlt bei dem Nataloin. Bei der fabrikmässigen Darstellung erhält man bis zu 25 Proc. Aloin aus der Aloë.

**Prüfung.** Die heutige Handelswaare ist verhältnismässig nicht oft verfälscht. Absichtliche Zusätze bestehen in mineralischen Stoffen, Pech, Harzen, gummiartigen Substanzen, Extraktivstoffen anderer Pflanzen.

Dagegen ist ein zu grosser Wassergehalt häufiger.

Das Arzneibuch verlangt zunächst, 1) dass die Aloë in der Wärme des Wasserbades wohl erweichen, aber nicht zusammenfliessen darf. Ein zu grosser Wassergehalt oder Zusätze von Pech würden ein Zusammenfliessen bedingen.

2) Völlig ausgetrocknet soll die Aloë ein gelbes Pulver geben, welches bei 100° nicht zusammenbacken und seine Farbe nicht verändern soll.

Im Wasserbade verliert die Kap-Aloë hierbei etwa 3,5 und bei 100° getrocknet 7—8 Proc. Feuchtigkeit. Ob in der Praxis nur ein ausgetrocknetes Pulver Verwendung finden darf, geht aus dem Wortlaut des Arzneibuches nicht hervor, doch dürfte die Anwendung eines derartigen Pulvers dem Sinne des Arzneibuchs entsprechen.

3) Siedendes Chloroform soll gar nicht, Aether nur schwach gelblich gefärbt werden und letzterer nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen.

Diese Eigenschaft kommt der Kap-Aloë nicht allein zu, sondern auch andere Sorten verhalten sich ähnlich. Das Arzneibuch hat deshalb keine Grenzzahlen für die Menge des Rückstandes angeführt. Ein beträchtlicher Rückstand würde die Anwesenheit in Chloroform resp. Aether löslicher Stoffe: Harz, Pech u. s. w. anzeigen. Gute Kap-Aloë darf an Aether nur etwa 3 Proc. lösliche Theile abgeben.

4) Das Arzneibuch verlangt ferner, dass sich aus einer Lösung von 5 Th. Aloë in 10 Th. kochenden Wassers nach dem Erkalten ungefähr 3 Th. wieder ausscheiden, und dass jene Lösung fast klar sei. Mit dieser Forderung ist offenbar keine Bestimmung des Harzgehaltes beabsichtigt worden, wie bei Besprechung dieser auch in der Ph. G. II enthaltenen Prüfungsmethode von einigen Kritikern vermuthet ist.

Es geht vielmehr aus der Anordnung der Satzstellung „5 Th. Aloë müssen mit 10 Th. siedenden Wassers eine fast klare Lösung geben“, hervor, dass die so zu erhaltende klare Lösung das Wesentlichste ist. Es wird dadurch die Abwesenheit von Kolophonium, Pech und anderen in kochendem Wasser nicht klar löslichen Stoffen nachgewiesen. Als weitere Eigenschaft dieser anfangs klaren, Lösung wird dann hinzugefügt, „aus welcher sich in der Kälte ungefähr 3 Th. wieder abscheiden“.

Giesst man einfach vom Abgeschiedenen ab und wägt, so erhält man nie 3 Th. Rückstand, sondern durch die Wasseranziehung der Aloë oft mehr eines gelatinösen Rückstandes als Aloë angewendet wurde.

Es gab Kap-Aloë so behandelt 5,2 Th. Rückstand. Nach einmaligem Abwaschen und Trocknen bei 30—40° 3,1 Theile, welche Zahl auch beim Austrocknen im Wasserbade konstant blieb.

Mit der Bestimmung des Rückstandes kann aber ferner auch keine Entdeckung von Verfälschungen gemeint sein; denn Kap-Aloë mit 10 Proc. Pech versetzt gab nach dem Trocknen im Wasserbade auch 3 Th. Rückstand. Mit 10 Proc. Kolophon versetzt 3,95 Th. Rückstand. Mit 25 Proc. Pech allerdings 4,8 Th. Rückstand.

Aus allem diesen geht zur Genüge hervor, dass eine Bestimmung der Menge von Beimischungen durch die Beobachtung des unlöslichen Rückstandes nicht beabsichtigt ist.

Eine Verfälschung mit gummiartigen Stoffen, oder Dextrin, sowie mit mineralischen Beimengungen ergibt sich nach dem Arzneibuch durch eine unklare spirituöse Lösung. Reine Aloë in 5 Th. Spiritus gelöst giebt eine auch in der Kälte klar bleibende Lösung. Mineralische Bestandtheile würden sich aus derselben absetzen.

Will man den Harzgehalt der officinellen oder irgend einer anderen Sorte bestimmen, so löst man 10,0 Aloë in 100,0 kochenden Wassers in einem tarirten Kolben, stellt denselben während 12 Stunden in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure beiseite, giesst vom Bodensatz ab, spült mit Wasser nach, trocknet im Wasserbade und wägt. Der Bodensatz besteht aus trockenem Aloëharz. Zum Vergleich siehe die Tabelle des Harzgehaltes. Einen Gehalt an Stärkzucker erkennt man durch die Reduktion alkalischer Kupfertartratlösung.

Dem geübten Auge bietet auch schon das Aussehen der Bruchfläche einigen Anhaltspunkt. Zusätze von fremden Stoffen nehmen derselben das charakteristische Aussehen mehr oder weniger.

Pech lässt sich auch durch Auflösen von 10 Th. Aloë in 100 Th. 5 proc. Natronlauge als unlöslicher Rückstand nachweisen.

**Aufbewahrung und Dispensation.** Eine unangenehme Eigenschaft der Aloë ist das Zusammenbacken. Bei den Stücken lässt sich dieses durch Aufbewahrung im Keller verhüten. Das nicht ausgetrocknete Pulver besitzt diese Eigenschaft in noch höherem Grade. Es scheint dieser Vorgang darauf zu beruhen, dass durch die Anwesenheit von Wasser, besonders in der Sommerwärme, ein theilweises Auflösen der Aloëtheilchen eintritt und dadurch ein Ausfüllen der Hohlräume zwischen den Aloëtheilchen, ein Zusammensintern, eintritt.

Dieser Vorgang geht in so regelmässiger Weise vor sich, dass mit Aloëpulver gefüllte Porzellanbüchsen oft nach kurzer Zeit nur noch einen auf dem Boden der Büchse frei stehenden regelmässigen Cylinder von fester Aloë zeigen, der mitunter fingerbreit von den Wänden entfernt ist.

Das trockene Pulver bleibt in Blechbüchsen verschlossen pulverförmig.

**Anwendung** der Aloë. In kleinen Gaben (zu 0,02—0,06 g) wendet man die Aloë als tonisches, in Gaben von 0,06—0,3 g als gelind eröffnendes Mittel, in grösseren Gaben als Drasticum an. Man giebt sie bei Hartleibigkeit, Stuhlverhaltung und wegen ihrer erregenden Wirkung auf die Blutgefässe des Unterleibes, um Hämorrhoiden fliessend zu machen, als Emmenagogum, bei Kongestionen nach Gehirn, Herz, Lungen. Aeusserlich findet sie bisweilen zu Klystiren, Augenpulvern, Augensalben, Pflastern, in Auflösung bei Brandwunden etc. Anwendung. In der Veterinärpraxis gilt sie als das beste Laxirmittel, für die grösseren Haustiere (15,0—30,0), und in weingeistiger Lösung als Wundmittel. Das Volk braucht die Aloë als Laxirmittel, selbst als Fiebermittel, indem sie dieselbe in grösseren oder kleineren Massen in Brantwein gelöst trinkt. Dass Aloë auch ein letales Gift werden kann, ergibt sich aus dem Absterben von Pferden, welchen man Dosen zu 50 g und darüber gegeben hatte. Die gebräuchliche Maximaldosis ist 1,0 g und 3,0 g bei Verwendung als Drasticum.

Das Aloin hat die Anwendung der Aloë nicht verdrängen können. Die grösste Einzelgabe desselben ist 0,20, die grösste Tagesgabe 0,8. Die ohnehin geringe Menge Aloë, welche zur Erzielung medicinischer Wirkung nöthig ist, macht die Anwendung eines zwar concentrirteren, aber theureren Mittels überflüssig. Nur zu Injektionen hat es selbstverständlich vor Aloë den Vorzug.

Der freihändige Verkauf von Aloë ist sowohl in den Apotheken als auch in den Drogenhandlungen gestattet.

## Alumen.

**Kali-Alaun.** Alaun. Sulfas aluminico-kalicus cum aqua. Sulfas aluminico-potassicus.  
**Sulfate d'alumine et de potasse.** Alun blanc. Alum. Commerce alum. Crude alum.

Farblose, durchscheinende, harte, oktaëdrische Krystalle oder krystallinische Bruchstücke, häufig oberflächlich bestäubt, in 10,5 Theilen Wasser löslich, in Weingeist unlöslich. Die wässrige Lösung, von saurer Reaktion und stark zusammenziehendem Geschmacke, giebt mit Natronlauge einen weissen, gallertartigen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, welcher auf genügenden Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder erscheint. In der gesättigten wässrigen Lösung erzeugt Weinsäurelösung bei kräftigem Schütteln innerhalb einer halben Stunde einen krystallinischen Niederschlag.

Die wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; 20 ccm derselben dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden. — 1 g gepulverter Kali-Alaun darf beim Erhitzen mit 1 ccm Wasser und 3 ccm Natronlauge einen Geruch nach Ammoniak nicht erkennen lassen.

**Geschichtliches.** Der Alaun scheint im Morgenlande schon vor Christus bekannt gewesen und zum Färben und als Medikament benutzt worden zu sein. Plinius erwähnt in seiner *Historia naturalis* (lib. 35 cap. 52) mehrerer Arten des „Alumen“, doch ist es nicht unmöglich, dass damit Eisenvitriol gemeint war. Sichere Angaben finden sich zuerst bei Geber (8. Jahrhundert), welcher einen „Eisalaun“ beschreibt, der von Roccha komme und den er durch Krystallisation zu reinigen und ferner auch zu brennen lehrt. Die abendländischen Alchymisten bezeichneten den Alaun zum Unterschiede von den Vitriolen als „Alumen de rocca“, woraus durch Verdrehung später der in Frankreich gebräuchliche Name „Alun de roche“ für reinen Alaun wurde. — Im Jahre 1190 existirten schon in Italien auf Ischia und 1250 zu Agnano Alaunsiedereien. 1458 wurde in Civita-Vecchia zu Tolfa im Kirchenstaate das heute noch bestehende Alaunwerk gegründet; der dort gewonnene „römische Alaun“ galt bis in die Neuzeit als der beste. In der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts existirten bereits Alaunsiedereien zu Lüneburg, bei Plauen, bei Oberkaufungen (Hessen) und bei Saalfeld, ferner zu Schwemmsal bei Düben.

Paracelsus unterschied die Alaune von den Vitriolen und gab an, dass die Basis der letzteren ein Metalloxyd, diejenige der ersteren aber eine Erde sei. Die dem Alaun zu Grunde liegende Erde wurde für Kalkerde gehalten, bis Marggraff 1754 zeigte, dass dieselbe eine besondere Erde sei. Chaptal und Vauquelin wiesen 1797 nach, dass der Alaun ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali sei, was übrigens schon Lavoisier vor ihnen angenommen hatte.

**Fabrikation des Alauns.** Dieselbe geschieht in den sog. „Alaunwerken“. Die zur Verwendung gelangenden Rohmaterialien lassen sich in folgende Kategorien einteilen:

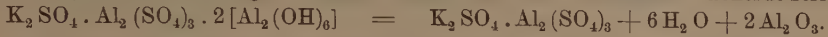
**A.** Solche, welche alle zur Bereitung erforderlichen Bestandtheile bereits enthalten (natürliche Alaune, Alaunsteine, manche Alaunschiefer).

**B.** Solche, welche nur die zur Erzeugung von Aluminiumsulfat erforderlichen Bestandtheile enthalten, bei denen also ein Zusatz von Alkali nothwendig ist. Hierher gehören: die meisten Alaunschiefer, die Alaunerden, thon- und schwefelkieshaltige Braun- und Steinkohlen.

**C.** Solche, welche nur Thonerde enthalten, daher der Zugabe von Schwefelsäure und Alkali (Thon, Kryolith, Bauxit) oder nur der Schwefelsäure bedürfen (Feldspath).



1. **Verarbeitung von Alaunstein oder Alunit.** Derselbe wird zu Tolfa im Kirchenstaate, auf einigen Inseln des griechischen Archipels und in Ungarn gefördert. Er ist unlöslicher basischer Alaun,  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2[Al_2(OH)_6]$ , und wahrscheinlich durch Einwirkung vulkanischer schwefliger Säure auf Trachyt entstanden. Das zerkleinerte Mineral wird — ähnlich wie beim Kalkbrennen — in Haufen oder in Schachtföhen mehrere Stunden in dunkler Rothgluth ( $450^\circ$ ) erhalten. Dadurch wird die oben angegebene Verbindung in wasserlöslichen Alaun und in unlösliche Thonerde zerlegt:



Zu starkes Glühen ist zu vermeiden, weil sonst auch der Alaun unter Abgabe von Schwefelsäure zerlegt würde. Die geglühten Steine werden durch Besprengen mit Wasser zum Zerfallen gebracht, dann mit Wasser ausgelaugt, die geklärte Lösung wird unter Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Der in Italien aus Alunit gewonnene Alaun heisst römischer Alaun; derselbe bildet grosse Oktaëder, deren Ecken durch Würffflächen abgestumpft sind (daher der Name: kubischer Alaun!). Er ist durch mechanisch beigemengtes, fein vertheiltes Eisenoxyd, welches sich aus seinen Lösungen abscheidet, röthlich gefärbt und wegen seiner Reinheit, besonders weil er frei von Eisenaun ist (das sich leicht abscheidende Eisenoxyd kommt nicht in Betracht), der geschätzteste.

2. **Verarbeitung von Alaunschiefer und Alaunerde.** Alaunschiefer ist ein mit fein vertheiltem Schwefeleisen durchmischter und durch Kohle dunkel gefärbter Thonschiefer; die Alaunerde ist dem Alaunschiefer ähnlich zusammengesetzt, nur enthält sie mehr erdige Bestandtheile und organische Reste (Braunkohle) wie dieser.

Je nach der dichteren oder mehr lockeren Beschaffenheit der Mineralien werden diese zunächst entweder geröstet oder einem Verwitterungsprocess ausgesetzt. Der letztere nimmt mehrere Jahre in Anspruch, der erstere ist in wenigen Wochen beendet. Durch beide Operationen wird das in dem Alaunschiefer bez. in der Alaunerde enthaltene Schwefeleisen  $FeS_2$  zu Eisenvitriol und Schwefelsäure oxydirt:



Die entstandene Schwefelsäure wirkt aufschliessend auf das Aluminiumsilicat unter Bildung von Aluminiumsulfat. Auch der entstandene Eisenvitriol giebt, indem er unter Sauerstoffaufnahme in immer basischere (unlösliche) Eisenoxysalze übergeht, einen Theil seiner Schwefelsäure ab, die natürlich gleichfalls Aluminiumsulfat bildet. — Ist die Verwitterung oder das Rösten weit genug vorgeschritten, so laugt man die Massen aus und dampft die Laugen nach vollzogener Klärung in Bleipfannen ein. Bei einer Konzentration von  $42^\circ$  Bé, scheiden sich die in Lösung gegangenen Eisenverbindungen als „Vitriolschmand“ ab. Zu der durch Absetzen geklärten Lauge fügt man die nöthige Menge Kaliumsulfat, lässt gestört krystallisiren und krystallisirt das resultirende „Alaunmehl“ in der Ruhe um.

3. **Verarbeitung von Thon etc.** Es werden besonders ziemlich reine, von Kalk und Eisen möglichst freie Thonsorten (Kaolin, Pfeifenthon) verarbeitet. Man glüht dieselben, behandelt sie in mit Blei ausgefütterten Bottichen mit Schwefelsäure, laugt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und verwandelt, wie oben angegeben, das erhaltene Aluminiumsulfat durch Zusatz von Kaliumsulfat in Alaun.

In einigen Werken, welche schweflige Säure als Nebenprodukt erzeugen, werden die Erze der Einwirkung der schwefligen Säure ausgesetzt, wobei sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes gleichfalls Aluminiumsulfat bildet.

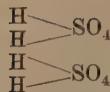
Kryolith, Bauxit, Feldspath, werden nach verschiedenen Methoden auf Alaun verarbeitet. Die meisten derselben gründen sich darauf, dass man diese Mineralien aufschliesst, Thonerde darstellt und diese durch Auflösen in Schwefelsäure und durch Zusatz von Kaliumsulfat (falls dies nöthig ist) in Alaun verwandelt.

**Versuch.** Um den Zöglingen die Bildung von Kali-Alaun zu zeigen, löse man 70 g Aluminiumsulfat in 150 g Wasser auf und füge zu dieser Lösung eine möglichst concentrirte Auflösung von 18 g Kaliumsulfat, worauf sehr bald der gebildete Kali-Alaun sich als Krystallpulver ausscheidet.

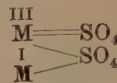
**Chemie.** Unter Alaun verstehen wir eine Klasse von Doppelsalzen bestimmter Zusammensetzung<sup>1)</sup>.

Ersetzen wir die in 2 Molekülen Schwefelsäure enthaltenen 4 Wasserstoffatome durch je ein Atom gewisser dreierwerthiger und gewisser einwerthiger Metalle, so gelangen wir zu der allgemeinen Formel der Alaune:

<sup>1)</sup> Der Einfachheit wegen ziehen wir hier die sog. halbirte Alaunformel vor.



2 Mol. Schwefelsäure

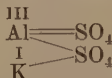


Allgemeine Formel der Alaune.

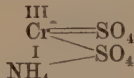
An Stelle von M können in die gegebene Formel eingesetzt werden je ein Atom von Aluminium, Eisen oder Chrom; für M können eintreten Atome von Kalium, Natrium, Lithium, Caesium, Rubidium, Silber und der Ammoniumrest  $\text{NH}_4$ .

Da jedes der angeführten dreiwerthigen Metalle mit jedem der genannten einwerthigen einen Alaun bildet, so sieht man sofort, dass die Zahl der theoretisch zu erwartenden Alaune eine beträchtliche sein muss, dass aber andererseits ein Alaun das Metall Aluminium gar nicht zu enthalten braucht, dass dasselbe vielmehr durch Eisen oder Chrom ersetzt sein kann.

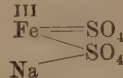
Es folgen hier einige Alaunformeln, an deren Hand sich die sämtlichen Alaune leicht konstruiren lassen:



Aluminium-Kalium-Alaun.



Chrom-Ammonium-Alaun.



Eisen-Natrium-Alaun.

Bezüglich der Nomenklatur hat sich folgender Gebrauch eingebürgert: Wird durch den Namen kein bestimmtes dreiwertiges Metall angegeben, so nimmt man an, das in der Verbindung vorhandene dreiwertige Metall sei Aluminium. Falls dies nicht zutrifft, so muss in dem Namen angegeben werden, durch welches Metall das Aluminium ersetzt ist. Kali-Alaun, Ammoniak-Alaun sind stets Thonerde-Alaune; Eisen-Ammonium-Alaun und Chromkalium-Alaun dagegen enthalten kein Aluminium, sondern an dessen Stelle Eisen bez. Chrom.

Allen Alaunen ist gemeinsam, dass sie in der Form des Oktaëder's krystallisiren.

Gemeinsam ist ihnen ferner, dass sie mit Zugrundelegung der Formel<sup>1)</sup>  $\text{M. M. (SO}_4)_2$  mit 12 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisiren. — Sie krystallisiren ferner aber auch durcheinander, d. h. bringt man einen Alaunkrystall A in Lösungen von Alaunen B, C, D u. s. w., so krystallisiren über denselben regelmässige Schichten von B, C, D. Da nun die Alaune sehr verschiedenartig gefärbt sind, so lassen sich auf diese Weise sehr hübsche Versuche ausführen.

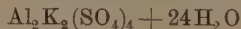
Früher, als die Kalisalze noch verhältnissmässig theuer waren, kam sehr viel Ammoniakalaun  $\text{Al(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  in den Handel. Seitdem die Kalisalze durch Ausbeutung der Stassfurter Salzlager wohlfeil geworden sind, liegt für die Verwendung von Ammoniakalaun eigentlich kein Grund mehr vor.

**Eigenschaften des Kalialauns.** Der Alaun des Handels bildet theils krystallinische Massen, theils Krystalle von oktaëdrischer oder kubischer (würflicher) Form des regulären Krystallsystems, bald mit abgestumpften Ecken und Kanten, bald in Verzerrungen, die das Oktaëder zur Grundform haben. Die Krystalle sind farblos, durchscheinend, mit muschligem, glasigem Bruche. An der Luft verwittern sie nur an der Oberfläche und erscheinen dann wie mit einem weissen Staube bedeckt. Genau genommen verwittern die Kalialaunkrystalle nicht, sondern sie binden Ammoniak aus der atmosphärischen Luft, und es findet an der Oberfläche der Krystalle eine schwache Thonerdeabscheidung, resp. Bildung von Ammoniumsulfat statt. Sie sind ohne Geruch und von zuerst süsslichem, hintennach herbzusammenziehendem Geschmacke. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Kalialaun ist in etwa 11 Th. Wasser von  $15^\circ$  löslich, in Weingeist ist er unlöslich. Bei  $82^\circ \text{C.}$  schmilzt er und verwandelt sich, stärker erhitzt, unter Verdampfung seines ganzen Krystallwassers in eine poröse weisse Masse. Siehe *Alumen ustum*. In der Weissglühhitze verflüchtigt sich ein Theil Schwefelsäure, und Thonerde und Kaliumsulfat bleiben als Rückstand. Alaunkrystalle der trocknen Destillation unterworfen, geben als



Fig. 54. Oktaëder.

<sup>1)</sup> An Stelle der einfachen Formel ist auch die verdoppelte Formel z. B.



gebräuchlich, aber sehr viel weniger handlich.

Destillat eine saure Flüssigkeit, welche aus wässriger Schwefelsäure besteht und den Alaungeist der Alchymisten darstellte.

Das spez. Gewicht des Kalialauns ist 1,724, das des Natronalauns 1,600 und des Ammoniakalauns 1,6225—1,627.

100 Th. Wasser lösen von  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  nach Poggiale:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Theile	3,9	9,5	15,1	22	30,9	44,1	66,6	90,7	134,5	209,3	357,5.

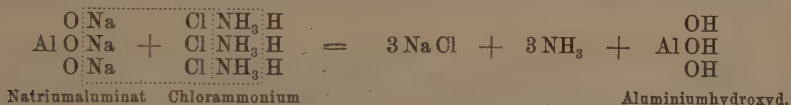
Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Alaun vorsichtig Natronlauge, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag von Aluminiumhydroxyd:



Setzt man zu diesem Gemisch Natronlauge im Ueberschusse hinzu, so geht der entstandene Niederschlag unter Bildung von Natriumaluminat wieder in Lösung:



Setzt man zu dieser Lösung jetzt Chlorammonium hinzu, so erfolgt beim Erwärmen sehr schnell, in der Kälte allmählich wieder Ausscheidung von gallertartigem Aluminiumhydroxyd unter Entbindung von Ammoniak:



**Prüfung.** Dass ein Thonerdesalz vorliegt, ergibt sich aus dem eben beschriebenen Verhalten gegen Natronlauge; das Entstehen eines Niederschlages mit Weinsäure weist auf einen Gehalt an Kalisalzen (Ammoniaksalze würden einen ähnlichen Niederschlag geben) hin. Von Verunreinigungen wird auf Metalle, speziell Eisen, ferner auf Ammoniaksalze, wie folgt, geprüft:

1) Die wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Dunkelfärbung würde auf Blei oder Kupfer hinweisen, welche von den angewendeten Gefässen herrühren, eine Ausscheidung von Schwefel könnte durch einen Gehalt an Eisenaun bedingt sein.

2) 20 cem der nämlichen 5proc. Lösung dürfen durch 0,5 cem Ferrocyankaliumlösung nicht sofort bläulich gefärbt werden. Die Blaufärbung würde Eisen durch Bildung von Berliner Blau anzeigen. Aus schon wiederholt angeführten Gründen ist besonders auf eine sofort eintretende Bläuung zu achten. Bei einem Kupfergehalte würde röthliche Färbung eintreten. Wenn übrigens ein Alaun diese Prüfung hält, so ist er eisenfrei, obgleich gerade Eisenaun schwierig aus dem Kalialaun zu beseitigen ist.

3) 1 g gepulverter Alaun darf beim Erhitzen mit 1 cem Wasser und 3 cem Natronlauge einen Geruch nach Ammoniak nicht erkennen lassen. Damit ist gesagt, dass Ammoniakalaun nicht an Stelle des Kalialauns verwendet oder in diesem enthalten sein dürfe. Unter 1 g des gepulverten Alauns ist jedenfalls 1 g einer gepulverten Durchschnittprobe zu verstehen. Da das Ammoniak nur durch den Geruch festgestellt werden soll, so handelt es sich thatsächlich lediglich um eine Unterschiebung oder Untermengung von Ammoniakalaun, nicht aber um Spuren von Ammoniak, welche der Kalialaun aus der Luft angezogen hat.

**Aufbewahrung.** Da der Alaun an der Luft oberflächlich verwittert, so ist es rathlich, ihn in grossen verschlossenen Glashäfen aufzubewahren. In hölzernen Tonnen und Kästen wird dieses Verwittern nicht genug verhindert. Der Alaun wird in ganzen Krystallstücken und auch als Pulver, welches in einem steinernen (nicht metallenen) Mörser herzustellen ist, aufbewahrt. Als Aufbewahrungsgefässe des Alaunpulvers dienen dicht geschlossene, die ammoniakalische Luft abhaltende Glasgefässe.

**Wirkung und Anwendung.** Alaun wirkt desinficirend, in Substanz auf Schleimhäuten und Wundflächen ätzend. In verdünnter Lösung wirkt er äusserlich und innerlich adstringirend, daher sekretionsbeschränkend und blutstillend. Längere Zeit hindurch innerlich selbst in kleinen Dosen gegeben, stört er die Verdauung und erzeugt Verstopfung. Alaun fällt Eiweiss und Leim.



Man wendet daher Alaun an: Aeusserlich als Stypticum bei Blutungen, als sekretionsbeschränkendes Mittel bei katarrhalischen Schleimhautaffektionen (weisser Fluss, Tripper-, Augen-, Kehlkopfentzündungen), skorbutischen Geschwüren, Fusschweissen, als Aetzmittel bei sog. wildem Fleisch. Innerlich gegen Diarrhöen, Magen- und Darmblutungen.

**Unverträglich** mit Alaun sind alle Gerbstoff enthaltenden Substanzen, z. B. Chinarindenabkochungen, ferner die Karbonate der Alkalien, Quecksilbersalze, Bleisalze und Bleisalmischungen, Brechweinstein.

In der Technik dient er als Beizmittel, z. B. in der Färberei und Kattundruckerei, indem die in ihm enthaltene Thonerde die Eigenschaft besitzt, die Verbindung des Farbstoffs mit der Zeugfaser zu vermitteln. Die Thonerde verbindet sich mit Farbstoffen, worauf die Darstellung der Lackfarben beruht. Für zarte Farben muss er hier möglichst eisenfrei sein. Ferner braucht man den Alaun in der Weissgerberei, wo er mit Kochsalz gemischt in Anwendung kommt, dann als Zusatz zu Leimlösung und Stärkekleister, um diese Substanzen vor Schimmel und Gährung zu bewahren, beim Leimen des Papiers, indem er das Fliesen der Schriftzüge auf dem Papiere verhindert, und auch zum Klären schleimiger Flüssigkeiten, geschmolzener Fette etc. Eine Auflösung von Leim und Alaun in Essig macht damit bestrichenen Holz fast unverbrennlich. In sehr kleinen Mengen schlechtem Mehle zugesetzt, bewirkt er eine grössere Weisse und Lockerheit des daraus gebackenen Brotes. Doch gilt ein solcher Zusatz als unstatthaft.

*Alumen saccharatum* ist ein Pulvergemisch aus gleichen Theilen Alaun und Zucker.

*Alumen kinosatum* ist ein Pulvergemisch aus 2 Th. Alaun und 1 Th. Kino.

*Alumen draconisatum* ist ein Pulvergemisch aus 2 Th. Alaun und 1 Th. Sanguis Draconis.

*Cataplasma aluminatum*, alaunisirtes Eiweiss, dieses bei Decubitus, schwären den Frostbeulen, eiternden Hautwunden, Brandwunden vorzüglich heilende Mittel, wird aus 5 g sehr feinem Alaunpulver und dem Eiweiss aus 3 Hühnereiern durch Mischen und Schlagen bereitet, so dass eine schaumähnliche Masse entsteht.

**Neutraler Alaun.** Setzt man zu einer Alaunlösung ein Alkali, so entsteht ein Niederschlag, der zunächst verschwindet. Setzt man allmählich so viel Alkali hinzu, dass gerade ein bleibender Niederschlag entsteht, so hat man eine Lösung von neutralem oder basischem Alaun. In dieser Lösung ist ausser Kaliumsulfat das basische Aluminiumsulfat  $Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2(OH)_6$  enthalten. Da etwa gegenwärtiges Eisen in den eben erwähnten Niederschlag geht, die Lösung also eisenfrei ist, so werden Lösungen von sog. neutralem Alaun namentlich in der Technik (Färberei) verwendet.

**Alumen cubicum** seu romanum, kubischer oder römischer Alaun, Würfel-Alaun. Ist bisweilen dem aus Italien und Ungarn kommenden oktaëdrischen Alaun untermengt. Krystallisirt in Würfeln, ist aber von der nämlichen Zusammensetzung wie der oktaëdrische Alaun. Man kann ihn nachbilden, indem man eine wenig neutralen Alaun enthaltende Alaunlösung der freiwilligen Verdunstung überlässt.

**Alumen concentratum** ist gleichbedeutend mit *Aluminium sulfuricum* s. d.

**Alumen plumosum** = Asbest, Amianth, Federalaun, ist im Wesentlichen kiesel-saures Magnesium, d. i. Magnesiumsilikat.

## Alumen ustum.

**Gebrannter Kali-Alaun.** Gebrannter Alaun. Entwässerter Alaun. *Alumen exsiccatum*. *Alumen deshydratum*. *Alun desséché*. *Alun brûlé*. *Alun calciné*. **Burnt Alum.** **Dried Alum.**

Weisses Pulver, welches beim gelinden Glühen nicht mehr als 10 von 100 Theilen an Gewicht verlieren darf und sich langsam in 30 Theilen Wasser fast vollständig auflösen muss.

Die Lösung zeige die Reaktionen des Kali-Alauns.

**Geschichtliches.** Bereits im 8. Jahrhunderte beschrieb Geber das Brennen des Alauns. Als Alumen ustum war noch in der Pharm. Germ. ed. I. ein aus Alaun durch wirkliches Brennen erzeugtes Präparat officinell. Die Pharm. Germ. II. liess nach einer besonders aufgeführten Vorschrift das Alumen ustum durch Austrocknen darstellen. Das Arzneibuch äussert sich über die Darstellungsweise nicht, sondern stellt nur bestimmte Forderungen an die Beschaffenheit des sog. gebrannten Alauns, aus welchen indessen hervorgeht, dass hier das gleiche Präparat zu verstehen ist, wie es von der Pharm. Germ. II. aufgenommen war. Der Name „gebrannter Alaun“ ist unzweckmässig. Abgesehen davon, dass auch andere entwässerte Salze, z. B. Natrium carbonicum sicc. u. s. w., nicht als gebranntes Natriumkarbonat u. s. w. bezeichnet werden, fällt hier noch der Umstand in's Gewicht, dass man im praktischen Leben unter dem Namen „Gebrannter Alaun“ thatsächlich ein durch Brennen von Alaun erhaltenes Produkt versteht.

**Darstellung.** Der krystallisirte Kali-Alaun enthält 45.5 Proc. Krystallwasser. Wird Kali-Alaun erhitzt, so schmilzt er bei 80 bis 90°, bei 115° C. geräth die Masse in's Wallen, Wasser verdampft, sie wird dickflüssig und bei 300 bis 350° verliert sie ihren letzten Krystallwasserrest, welcher in Dampf übergehend die Masse schwammig-porös aufbläht. Wird diese Temperatur überschritten, so entweicht etwas Schwefelsäure und es hinterbleibt ein basischer Alaun.

Um ein möglichst gleichmässiges, den Anforderungen des Arzneibuches entsprechendes Präparat zu erlangen, nimmt man die Darstellung nach der von Pharm. Germ. II. gegebenen Anweisung vor:

1 kg Alaunpulver, aus möglichst farblosen (eisenfreien) Alaunkrystallen dargestellt, trockne man, in dünnen Schichten ausgebreitet, so lange bei etwa 50° C., also im Trockenschranke, bis der Rückstand etwa 700 g wiegt. Alsdann bringe man das nunmehr zum Theil entwässerte Alaunpulver in eine tarirte Porzellanschale und erhitze diese im Sandbade, unter beständigem Umrühren bei einer 160° nicht übersteigenden Temperatur so lange, bis der Rückstand etwa 550 g wiegt. Man zerreibt denselben alsdann in einem warmen Porzellanmörser und füllt das noch warme Pulver alsbald in trockne, gut zu verschliessende Gläser.

Ein nach dieser Vorschrift dargestellter gebrannter Alaun ist seiner chemischen Zusammensetzung nach lediglich entwässerter Kalialaun von der Formel  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ . — Der wirklich gebrannte Alaun ist in nachstehend beschriebener Weise zu erhalten und besteht — da bei höherer Temperatur Aluminiumsulfat Schwefelsäureanhydrid abgibt  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$  — aus entwässertem Kali-Alaun der vorher angegebenen Zusammensetzung und wechselnden Mengen Aluminiumoxyd  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kaliumsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Man beschicke einen thönernen Tiegel oder Topf etwa zu  $\frac{1}{20}$  seines Inhaltes mit Kali-Alaun und setze alsdann das Gefäss in ein Kohlenfeuer ein. Der Alaun schmilzt zunächst (bei 92°), dann giebt er (bei 115°) sein Krystallwasser zum grössten Theile ab. Die geschmolzene Masse nimmt allmählich ein Aussehen wie heisse Glycerinsalbe an und schäumt sehr stark durch das Entweichen der Wasserdämpfe. Wenn die Dampfblasenbildung zu stark wird, so durchsticht man die Blasen mit einem Spatel aus Glas oder Porzellan. Allmählich wird die Masse vom Boden aus undurchsichtig und fest. Wenn die obere Schicht nur noch an einzelnen Stellen ein glasiges Aussehen zeigt, unterbricht man die Operation und löst die Massen von den Gefässwandungen ab. Wenn das Erhitzen mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt wurde, so hat auch dieser gebrannte Alaun die Zusammensetzung  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ . In der Regel aber ist trotz aller Vorsicht die Erhitzung am Boden des Gefässes so weit gegangen, dass etwas Schwefelsäure verflüchtigt und Aluminiumoxyd gebildet wurde.

**Eigenschaften.** Der gebrannte (entwässerte) Kali-Alaun des Arzneibuches ist, wie schon bemerkt, nur entwässerter Kali-Alaun. Von dem lediglich durch Zerkleinern des krystallisirten Kali-Alauns dargestellten Alaunpulver unterscheidet er sich dadurch, dass er ein lockeres, spezifisch leichtes Pulver darstellt, erheblich schwerer in Wasser löslich ist und bedeutend milder schmeckt als gewöhnlicher gepulverter Alaun.

**Prüfung.** Es sei ein spez. leichtes, lockeres, weisses Pulver. Röthliche Färbung würde auf Eisengehalt schliessen lassen. Es löse sich in 30 Th. Wasser

fast vollständig auf. Die Auflösung erfordert bis zu 12 Stunden Zeit und dauert um so länger, je gröber das Pulver ist. Ungelöst würde Aluminiumoxyd bleiben, welches durch Anwendung zu starker Hitze beim Entwässern entstanden sein dürfte. Ein geringer, unlöslicher Rückstand ist als zulässig erachtet worden. — Erhitzt man 2 g gebrannten Alaun in einem Tiegel aus Platin oder Porzellan bis zu sehr gelinder Gluth (sehr dunkler Rothgluth), so dürfen nicht mehr als 0,2 g Wasser entweichen, andern Falles würde das Präparat nicht genügend entwässert sein. Durch die Zulassung von 10 Proc. Wasser ist dem Umstande Rechnung getragen, dass der entwässerte Alaun aus der Luft allmählich wieder Feuchtigkeit anzieht. Eine sehr gelinde Gluth beim Erhitzen ist deshalb innezuhalten, weil bei stärkerem Erhitzen auch Schwefelsäureanhydrid entweicht, welches unter Umständen als Wasser in Rechnung gestellt werden könnte. Im Uebrigen soll der gebrannte Alaun die nämliche Reinheit wie der Kali-Alaun (s.  $\text{Alumen}$ ) besitzen. Bei den Prüfungen nehme man nur halb so concentrirte Lösungen, wie sie bei Alumen vorgeschrieben sind.

**Aufbewahrung.** Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften werde der gebrannte Kali-Alaun in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

**Anwendung.** Der Eigenschaft, nur langsam in Wasser löslich zu sein, verdankt der gebrannte Alaun die Anwendung als allmählich wirkendes styptisches Aetzmittel. Zu feinem Pulver zerrieben, wendet man ihn als Streupulver bei Blutungen, wunden Brustwarzen, bei Wunden mit schwammigem Fleische, ferner in Zahnpulvern, Augenpulvern, Schnupfpulvern, zum Einblasen in Schlund und Kehlkopf (bei Croup) an.

Die Destillateure benutzen gebrannten Alaun zum Klären trüber Liköre. Zu diesem Zwecke gebe man nur wirklich gebrannten Alaun ab, denn die klärenden Eigenschaften dieses Alauns sind zum Theil auf die durch seine poröse Beschaffenheit zu erklärende Flächenanziehung, zum Theil auf den Gehalt an Thonerde zurückzuführen. Für gefärbte Flüssigkeiten eignet sich gebrannter Alaun als Klärmittel nicht.

## Aluminium sulfuricum.

**Aluminiumsulfat.** Schwefelsaure Thonerde. Concentrirter Alaun. *Alumina sulfurica cruda.*

**Alumen concentratum.** *Argilla sulfurica.* Sulfate d'alumine. Sulphate of alumina. Tersulphate of alumina.

Weisse, krystallinische Stücke, welche sich in 1,2 Theilen kaltem, weit leichter in heissem Wasser lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wässrige Lösung ist von saurer Reaktion und von saurem, zusammenziehendem Geschmacke; sie giebt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen, und mit Natronlauge einen farblosen, gallertartigen, im Überschusse löslichen Niederschlag, der sich auf genügenden Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder ausscheidet.

Die filtrirte wässrige Lösung (1 = 10) sei farblos und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, noch auf Zusatz einer gleichen Menge Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nach 5 Minuten mehr als opalisirend getrübt. — 20 ccm der wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.



**Geschichtliches.** Nachdem man vor etwa 40 Jahren erkannt hatte, dass der technisch wesentliche Bestandtheil des Alauns das Aluminiumsulfat sei, suchte man dieses im Grossen darzustellen und in die Färbereien, Gerbereien und Papierfabriken einzuführen. Als sehr bequeme Materialien hierfür lagen Kryolith und Bauxit vor.

Unter dem Namen *Alumcakes* (Alaunkuchen) kam ein in Kuchenform gebrachtes Gemisch aus Aluminiumsulfat und Kieselsäure in den Handel, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf weissen Thon (Aluminiumsilicat) erzeugt wurde. Als *Alumina-alum* (Thonerde-Alaun) wurde ein Gemisch von Thonerdesulfat und Kali-Alaun benutzt, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alunit erhalten wurde. Gegenwärtig wird Aluminiumsulfat im Zustande technischer Reinheit zu wohlfeilem Preise dargestellt und — seines höheren Thonerdegehaltes wegen — als „konzentrirter Alaun“ bezeichnet. In der Natur kommt das krystallisirte Aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  übrigens als Keramohalit (= Haarsalz) als Verwitterungsprodukt von Alaunerzen in vulkanischen Gegenden vor.

**Handelsorten.** Im Handel kennt man ein *Aluminium sulfuricum, dopp. raffinirt, eisenfrei* (kg = 20–30 Pfg.), welches krystallinische Kuchen oder Stücke, und ein *Aluminium sulfuricum purissimum* (kg = 4 Mk.), welches sehr rein ist und lose Krystalle bildet. Das Arzneibuch hat der Beschreibung nach eine verhältnissmässig reine technische Sorte, das raffinirte Aluminiumsulfat, aufgenommen.

**Darstellung.** Das in der Technik verwendete Aluminiumsulfat wird aus sehr verschiedenen Materialien gewonnen, z. B. aus Thon, Bauxit, Kryolith. Das zur pharmaceutischen Verwendung gelangende Produkt wird gegenwärtig ausschliesslich aus dem bei verschiedenen Industriezweigen abfallenden Thonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd) dargestellt.

1. Möglichst eisenfreier Porzellanthon (Aluminiumsilikat) wird in Gefässen, welche mit Blei ausgefüttert sind, mittelst Schwefelsäure von 60° Bé. (Kammersäure) behandelt. Unter freiwilliger Erwärmung bildet sich lösliches Aluminiumsulfat, während Kieselsäure abgeschieden wird. Aus der geklärten Lauge wird das Eisen durch Ferrocyankalium als Berlinerblau gefällt und die völlig geklärte, von Eisen befreite Lauge so lange eingedampft, bis sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

2. Aus Kryolith wird nach dem bei Natrium carbonicum (s. d.) beschriebenen Verfahren Thonerdehydrat dargestellt und dieses auf Aluminiumsulfat verarbeitet. s. No 4.

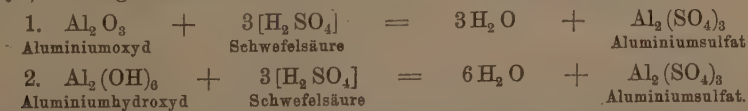
3. Bauxit (ein aus Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser bestehendes Mineral) wird mit Soda oder mit Natriumsulfat und Kohle aufgeschlossen. Dem Reaktionsprodukt entzieht man durch Wasser das gebildete Natriumaluminat und fällt aus diesem durch Einwirkung von Kohlensäure Aluminiumhydroxyd. s. No. 4.

4. Das auf irgend eine Weise dargestellte Thonerdehydrat ( $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ) wird in Schwefelsäure von 60° Bé. gelöst, wobei man dafür sorgt, dass etwas Thonerdehydrat im Ueberschusse bleibt, und die geklärte Lösung in Bleipfannen so lange eingedampft, bis eine gezogene Probe beim Erkalten sofort zu einer Krystallmasse erstarrt.

Zur Darstellung von reinem Aluminiumsulfat beschafft man sich zunächst ein reines Aluminiumhydroxyd durch Fällen einer Lösung von eisenfreiem Kali-Alaun durch Ammoniakflüssigkeit. Alsdann löst man das Aluminiumhydroxyd in concentrirter Schwefelsäure, welche mit 2 Th. Wasser verdünnt ist, unter Erwärmen und Zusatz eines Ueberschusses des Aluminiumhydroxyds. Die warme Lösung wird filtrirt und durch Abdampfen eingengt, bis ein herausgenommener Tropfen auf Glas gesetzt zu einer harten trocknen Masse erstarrt. Dann lässt man erkalten, wobei man jedoch wiederholt umrührt, und bringt die erkaltete Masse in gut zu schliessende Glasgefässe.

Man kann auch die durch Eindampfen etwas concentrirte Lösung mit dem 1½-fachen Vol. Weingeist mischen, nach einigen Stunden die ausgeschiedene Salzmasse in ein leinenes Colatorium bringen, ausdrücken, zerbröckeln und an einem lauwarmen Orte übertrocknen.

Der chemische Vorgang ist in allen Fällen der gleiche: Aluminiumoxyd (oder -hydroxyd) vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu Aluminiumsulfat:



**Eigenschaften.** Das rohe Aluminiumsulfat in viereckigen Tafeln oder Stücken, bestehend aus weissen krystallinischen Konglomeraten, ist löslich in

höchstens 2 Th. Wasser von 15° C., sehr viel leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform etc., von saurem, zusammenziehendem Geschmacke und von saurer Reaktion. Es ist nur hygroskopisch, wenn es freie Schwefelsäure enthält. Seine Lösung giebt, mit Baryumsalzlösung versetzt, einen weissen Niederschlag (Baryumsulfat), auf Zusatz von Aetzalkalien weisslichen, gelatinösen Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse der Aetzalkalilauge löslich ist, s. S. 259.

Das rohe Aluminiumsulfat ist nicht immer von völlig konstanter Zusammensetzung. Im Allgemeinen entspricht es wohl der Formel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Doch enthält es stets Spuren von freier Schwefelsäure, Spuren von Eisen und einige Procente Natriumsulfat. Auf freie Schwefelsäure wird es in den Fabriken entweder durch Zink oder durch Natriumthiosulfat geprüft. Während nämlich eine Lösung des freien Schwefelsäure nicht enthaltenden Aluminiumsulfates mit metall. Zink nur äusserst geringe Wasserstoffentwicklung giebt, wird diese lebhaft bei einem Gehalt an freier Schwefelsäure. Ueber die Prüfung mit Natriumthiosulfat s. w. unten.

Das reine Aluminiumsulfat bildet entweder kleine, schuppige, weisse, atlasglänzende oder grössere bröckliche, durchscheinende Krystalle von der Formel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ .

Beim Erhitzen des krystallisirten Aluminiumsulfates hinterbleibt zunächst das in Wasser sehr langsam lösliche wasserfreie Aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , bei heller Rothgluth hinterbleibt fast reine Thonerde.

**Prüfung.** Aus der Beschreibung des Aluminiumsulfates als weisse krystallinische Stücke, deren Lösung zu filtriren ist, ergiebt sich, dass nicht das absolut reine Präparat gemeint sein kann. Als Identitätsreaktion wird, wie bei Alaun, der Nachweis der Schwefelsäure durch Baryumnitrat, derjenige der Thonerde durch Natronlauge und Ammoniumchlorid geführt. Von Verunreinigungen sind berücksichtigt Metalle (Blei, Kupfer), freie Schwefelsäure, Eisen.

1) Die filtrirte<sup>1)</sup> wässrige Lösung (1:10) sei farblos und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (dunkle Färbung könnte von Blei oder Kupfer herrühren), welche von den bei der Darstellung benutzten Geräthen herkommen könnte.

2) Die nämliche Lösung (1=10) werde auf Zusatz einer gleichen Raummenge von Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung nach 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt. Die Prüfung richtet sich gegen das Vorhandensein von mehr als Spuren freier Schwefelsäure. Aluminiumsulfat, welches freie Schwefelsäure nicht enthält, wirkt nämlich nicht (oder doch erst nach 10 Minuten in sehr geringem Maasse) zersetzend auf Natriumthiosulfat ein. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure erfolgt Abscheidung von Schwefel:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$ . Dadurch, dass die Beobachtungszeit auf 5 Minuten ausgedehnt ist, sind mehr als Spuren freier Schwefelsäure ausgeschlossen<sup>2)</sup>. Etwa 2 Proc. freie Schwefelsäure sind durch diese Prüfung zugelassen.

3) 20 ccm der wässrigen Lösung (1=20) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. Die Bläuung würde auf Bildung von Berlinerblau und damit auf einen Gehalt an Eisen zurückzuführen sein. Wenn es auch den Anschein hat, als solle durch die gewählte Fassung, welche im Gegensatz zu Alumen, wo von bläulicher Färbung die Rede ist, eine Blaufärbung als Grenze aufstellt, eine kleine Verunreinigung

<sup>1)</sup> Kleine Mengen Kieselsäure und Calciumsulfat bleiben ungelöst.

<sup>2)</sup> Pharm. Germ. II. hatte die Bestimmung vorhandener freier Schwefelsäure durch maassanalytische Bestimmung der gesammten an Thonerde gebundenen Schwefelsäure vorgeschrieben. Dieser Weg ist verlassen worden, weil er nur dann zum Ziele führt, wenn auch zugleich der Thonerdegehalt ermittelt wird.

durch Eisen zugelassen sein, so ist doch ein diese Prüfung haltendes Präparat praktisch eisenfrei, weil bei allen Eisenreaktionen mittelst Kaliumferrocyanid in saurer Lösung lediglich die nach wenigen Augenblicken auftretende Blaufärbung maassgebend ist.

Auf Verunreinigung oder Verwechslung mit Zinksulfat ist dadurch zu prüfen, dass die mit Natronlauge bis zur Lösung des ursprünglich entstandenen Niederschlages versetzte Flüssigkeit auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht weisses Zinksulfid  $ZnS$  ausscheiden darf.

**Aufbewahrung.** In gut verschlossenen Glasgefässen bei mittlerer Temperatur, um das Anziehen von Ammoniak und das Abdunsten von Wasser zu vermeiden.

**Anwendung.** Das (rohe) Aluminiumsulfat wird besonders zu Injektionen für anatomische Präparate als ein die Fäulniss zurückhaltendes Mittel benutzt. In Lösung von 5–10 g in 200 g Wasser dient es zu Umschlägen auf Geschwürflächen und ulcerirende Wundflächen. In Lösung von 5–10 g in 250–300 g hat man es zu Vaginalinjektionen bei foetidem Ausfluss mit Erfolg benutzt. Im Ganzen lässt es sich wie der Alaun anwenden, es wirkt nur etwas milder als dieser und adstringirender als das Aluminium aceticum.

Das reine Aluminiumsulfat wendet man innerlich zu 0,6–1,2–2,0 g *pro die* gegen typhöse Diarrhoen, bei Blutspeien, Gonorrhoe etc. an.

*Liquor aluminosus benzoino-carbolisatus* Brunner besteht aus 100 Th. *Liquor aluminosus benzoïnatus* Mentel und 3 Th. Karbolsäure.

Diese Mentel'sche Lösung besteht aus 150 Th. rohem Aluminiumsulfat in 1350 Th. Wasser, versetzt mit 10 Th. Benzoë in 10 Th. Weingeist gelöst und mit 60 Th. kochendem Wasser gemischt. Nach 1 tägiger Maceration wird filtrirt.

Das Arzneibuch hat das Aluminiumsulfat wohl nur behufs Darstellung des *Liquor Aluminii acetici* aufgenommen.

Sollte Aluminiumsulfat zum inneren Gebrauch verordnet werden, was jedoch nur selten geschehen wird, so wird man gut thun, das *Aluminium sulfuricum purissimum* anzuwenden und entsprechend zu berechnen.

## Ammoniacum.

**Ammoniakgummi.** Gummi-resina Ammoniacum. Gomme-résine Ammoniaque. Ammoniacum.

Das Gummiharz der Ammoniakdolde, *Peucedanum* (*Dorema*) *Ammoniacum*. Es besteht aus losen oder mehr oder weniger zusammenhängenden Körnern oder grösseren Klumpen von bräunlicher, auf dem frischen Bruche trübweisslicher Farbe. In der Kälte spröde, erweicht es in der Wärme, ohne klar zu schmelzen; sein Geruch ist eigenartig, der Geschmack bitter und scharf, unangenehm aromatisch.

Mit 10 Theilen Wasser gekocht, giebt Ammoniakgummi eine trübe Flüssigkeit, welche durch Eisenchloridlösung schmutzig roth-violett gefärbt wird. Ein Theil Ammoniakgummi mit drei Theilen Wasser zerrieben, bildet eine weisse Emulsion, welche durch Natronlauge gelb, dann braun wird.

Uebergiesst man Ammoniakgummi mit 3 Theilen Salzsäure, so darf sich die letztere, selbst beim Erwärmen auf 60°, nicht färben.

Will man Ammoniakgummi pulvern, so trockne man dasselbe zuvor bei höchstens 30° aus.



**Geschichte.** Den Alten (Dioskorides, Plinius) war ein Ammoniacum bereits bekannt, doch belegten sie mit diesem Namen das von einer *Ferula*-Art gelieferte afrikanische Ammoniacum (s. unten). Nach Plinius wuchs diese Pflanze in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon, wovon die Droge auch ihren Namen erhielt. Die aus Asien stammende Droge findet sich zuerst erwähnt in der Liste derjenigen Waaren, die in Alexandrien einer Durchgangssteuer unterworfen waren, 180 n. Chr. Bei Alexander Trallianus im 6. Jahrh. n. Chr. findet sie medicinische Verwendung. Die Stammpflanze wurde 1829 von Don nach von Major Wright bei Jezdechast gesammelten Exemplaren beschrieben.

Das eben erwähnte afrikanische Ammoniacum oder Fasoy stammt von *Ferula Tingitana* L., eine von Algerien stammende Sorte von *Ferula communis* L.

Es gelangt selten in den europäischen Handel. Es enthält nach Moss (1873) 67,8 Proc. Harz, 9 Proc. Gummi, 18,9 Proc. Bassorin und Unlösliches, 4,3 Proc. ätherisches Oel und Wasser. Goldschmidt (1878) erhielt nach dem Schmelzen mit Aetzkali Resorcin und eine krystallisirte Säure  $C_{10}H_{10}O_6$ . Es enthält Umbelliferon.

**Abstammung.** *Dorema Ammoniacum* Don (Fig. 55), eine bis 2,50 m hohe, zu den Umbelliferae, Unterfamilie der Peucedaneae gehörige Pflanze, ist in den Wüsten zwischen den grossen west-asiatischen Salzseen und Nordindien (zwischen Jezdechast und Aminabad, zwischen Dschang-Darja und Kuwan, sowie bei Tabbas) heimisch. Sie enthält in allen Theilen, besonders reichlich in der Wurzel, das Ammoniakgummi in ansehnlichen (in der Wurzel 0,24 mm) schizogenen Milchsaffbehältern. Das Sekret entsteht in der dem erweiterten Interzellularraum zugekehrten Wandparthie, die eine eigenthümliche Umwandlung erleidet, und gelangt dann in denselben. Oft zersprengt der Milchsaff die Wände des Behälters und fliesst dann in das umgebende Parenchymgewebe und bahnt sich auch oft einen Weg nach aussen, oder dieser Weg wird ihm durch nagende Insekten geöffnet. Eine absichtliche Verletzung der Pflanze behufs Gewinnung des Ammoniaks findet nicht statt. — Für den Handel gesammeltes Ammoniacum gelangt aus Persien über das Meer nach Bombay; eben dahin kommen die zur Zeit der Fruchtreife geschnittenen ganzen Pflanzen, wo man das daran sitzende Gummiharz ablöst. Es kommt über London in den Handel.

**Handelswaare und Beschreibung.** Das Ammoniacum kommt in mehreren Sorten im Handel vor:

1. Ammoniacum in Thränen oder Körnern (*Ammoniacum electum, in granis, in lacrymis*). Einzelne, hirsekorn- bis nussgrosse Körner, die aussen gelblichweiss bis blassbräunlich, innen auf flachmuscheligen Bruch bläulichweiss und wachsglänzend, in dünnen Splittern etwas durchscheinend sind. In der Kälte spröde, erweichen sie in der Hand wie Wachs. Die Bruchfläche wird nach einiger Zeit an der Luft gelblich bis bräunlich. Sind die Körner durch eine gleichförmige Zwischenmasse verklebt, so nennt man die Sorte:

2. Ammoniacum amygdaloides.
3. Ammoniacum in Kuchen (*Ammoniacum in massis seu placentis*). Bildet grosse, bis 600,0 g

schwere Klumpen von dunkler, meist brauner Farbe und trübweissem, meist fettglänzendem Bruch. In die dunkle, weiche, oft sogar schmierige, mit den Resten der Pflanze und mit Sand vermengte Grundmasse finden sich mehr oder weniger zahlreiche Körner, wie 1., eingesprengt.

4. Lump-Ammoniacum besteht aus zusammengeflossenen Körnern.

Den Anforderungen des Arzneibuchs entsprechen nur die zwei ersten Sorten.



Fig. 55. *Dorema Ammoniacum* Don.  
(nach Borszczow).

**Eigenschaften und Bestandtheile.** Der Geruch ist mässig und eigenthümlich, der Geschmack etwas scharf und angenehm bitter, anhaltend. Spez. Gewicht der Körner 1,208 bis 1,212. Asche 2,21 bis 10,08 Proc. (Dieterich 1893). Esterzahl 64,4 bis 75,7 nach Dieterich, 30,0 bis 123,6 nach Kremel, 19 bis 46 nach Beckurts. Säurezahl 69 bis 80 nach Beckurts. Verseifungszahl 146,0 bis 180,0 nach Dieterich, 142 bis 182 nach Kremel, 99 bis 114 nach Beckurts. Wie man sieht, weichen diese Zahlen zu weit voneinander ab, um zur Charakterisirung der Droge benutzt werden zu können. (Dieterich, Helfenberger Annalen 1887. Vgl. über die Methode bei *Adeps* und *Cera*.) Weingeist von 96 Proc. löst 40 bis 68 Proc. — Jodzahl des in Alkohol löslichen Antheils 141,53 bis 175,64. (Dieterich). Liq. Kali carbonic. 4 Th. lösen 1 Th. Ammoniacum. Aethyläther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen nur wenige Procente. Es ist ein Gemenge von Harz mit ätherischem Oel und Gummi mit einem pektinartigen Körper in wechselnden Verhältnissen. Mit Wasser bildet es eine weisse, emulsive Flüssigkeit. Isolirt wurden von Ciamician 1880 Meta- und Para-Xylol, Metaäthyltoluol, ein Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{12}H_{20}$ , der bei der Oxydation neben Essigsäure, und vielleicht Propionsäure, Benzoesäure lieferte, ferner ein sauerstoffhaltiges Oel, Orthoäthylphenolmethyläther, aus dem auch das entsprechende Orthoäthylphenol und in der Kalischmelze Spuren Salicylsäure erhalten wurden. — Der in Weingeist lösliche Theil des Ammoniacum entspricht nach Johnston der Formel  $C_{30}H_{25}O_9$ . In Salpetersäure von 1,35 spez. Gewicht löst es sich nach kurzem Kochen unter Bildung von Kamphresinsäure,  $C_{10}H_{21}O_7$ . Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Protocatechusäure und Resorcin. Der in Alkohol unlösliche Theil löst sich nur zum kleinsten Theil in Wasser, das Uebrige liefert auf Zusatz von Aetzkali eine klare Lösung. Der Gehalt an ätherischem Oel beträgt 0,3 bis 0,4 Proc. Spez. Gewicht 0,891; es siedet zwischen 250 und 290° und dreht rechts. Es ist schwefelfrei.

Die milchähnliche wässrige Lösung des Gummiharzes, mit Aetznatronlauge versetzt, wird sofort gelb und geht allmählich in Braun über.

Ammoniakkörner, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färben innerhalb eines Tages die Säure dunkelblutroth, die mit der 20 bis 30fachen Menge Wasser verdünnt, auch mit Kalilauge oder mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, keine Fluorescenz zeigt, wie z. B. Galbanum, (Abwesenheit von *Umbelliferon*). Mit dem 3fachen Gewicht Salzsäure übergossen, darf es dieselbe auch beim Erhitzen auf 60° nicht färben (Unterschied von *Galbanum*).

Nach Befeuchten mit Alkohol darf es mit Salz- und Salpetersäure nicht roth oder violett werden.

Eine mit verdünnter Natronlauge bereitete wässrige oder alkoholische Lösung von Ammoniacum mit einem Tropfen einer Lösung, die man durch Lösen von 30,0 g Aetznatron in Wasser, Zusatz von 20,0 g Brom unter Abkühlen und Verdünnen auf einen Liter herstellt, versetzt, färbt sich sofort, aber rasch verschwindend violett (Plugge's Reagens). Man kann auch an Stelle der angegebenen Lösung Natriumhypochloritlösung verwenden (Picard's Reagens). Grob gepulvertes Ammoniacum wird mit concentrirter Chlorkalklösung orangeroth.

**Prüfung.** Die vom Arzneibuch vorgeschriebenen Reaktionen reichen aus, das Ammoniacum von anderen Gummiharzen zu unterscheiden, doch ist zu bemerken, dass die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung eine graue Flüssigkeit ergibt, die erst nach einiger Zeit schwach röthlich violett wird. In zweifelhaften Fällen sind die soeben angegebenen Reaktionen heranzuziehen. Eine Prüfung auf Stärke, die zuweilen wirklich vorhanden ist, nimmt man am sichersten unter dem Mikroskop vor, indem man am Rande des Deckglases während der Beobachtung einen Tropfen Jod-Jodkalium zufließen lässt; die Stärkekörner färben sich blau. Oder man versetzt eine Probe mit Wasser zerriebenen Gummiharzes im Probirrohr mit Jod-Jodkalium; die blaugefärbten Stärkekörner setzen sich ab und können ihrer Menge nach annähernd geschätzt

werden. Eine geringe Menge Stärke, muthmaasslich aus der Mutterpflanze stammend, ist nicht zu beanstanden. Der Gehalt an Sand und Pflanzenresten sollte nicht über 5 Proc. betragen. Es ist Ammoniacum beobachtet worden, welches grossentheils aus Kieselsteinchen oder Thonstücken bestand, die mit gelöstem Ammoniacum überzogen waren.

**Pulverung und Reinigung.** Das Ammoniacum findet in den meisten Fällen nur gepulvert oder in anderer Weise gereinigt Verwendung. Das Arzneibuch schreibt vor, es vor dem Pulvern bei einer Temperatur von 30° auszutrocknen. Natürlich ist es dazu vorher in kleine Stücke zu zerschlagen. Das Austrocknen gelingt ebenfalls, wenn man es nach der Anweisung von Lehmann in kleine Stücke zerschlägt, auf Horden vertheilt, 8—14 Tage über frisch gebrannten Kalk in einen gut verschlossenen Kasten bringt. Noch die 2. Auflage der Pharmacopoe schrieb vor, das Gummiharz starker Winterkälte anhaltend auszusetzen und, nachdem es spröde geworden, zu pulvern. — In jedem Falle hat das Pulvern und Absieben möglichst rasch zu geschehen. Die so von gröberen Unreinigkeiten befreite Droge wird in kleinen Beuteln oder Blechdosen zweckmässig über Aetzkalk auf der Materialkammer aufbewahrt; die Aufbewahrung im Keller ist zu verwerfen, da das Pulver hier leicht schimmelt.

Neben diesen Methoden haben sich andere, die bezwecken, das Gummiharz auf nassem Wege und gründlicher zu reinigen, eingeführt. Die französische Pharmacopoe lässt 1500 Th. Gummiharz in 1000 Th. heissem Wasser zertheilen, dann soviel Weingeist zusetzen, dass derselbe eine Stärke von 60 Proc. besitzt, absetzen, koliren und eindampfen, bis die Masse halberkaltet nicht mehr an den Fingern klebt.

Nach dem Verfahren von E. Dieterich werden 10 kg des Gummiharzes mit 2,5 Liter Weingeist übergossen, über Nacht stehen gelassen, durchgeknetet, auf 40° erwärmt, die Masse 3 Stunden lang mittelst einer Keule bearbeitet, der Mischung weitere 2,5 Liter Weingeist zugesetzt und die Masse durch ein feines Messingsieb getrieben. Der Rückstand auf dem Siebe wird nochmals mit 2,5 Liter Weingeist eine halbe Stunde bei gelinder Wärme agitiert und wieder durch das Sieb getrieben. Die durchgetriebene Masse wird von einem etwaigen sandigen Bodensatz abgessen, der Weingeist im Dunstsammler bei 50° abdestillirt und das Gummiharz trocken gemacht. Ein so behandeltes Ammoniacum gab 1,3 Proc. Asche gegen 3 Proc. der gepulverten Droge.

**Aufbewahrung** über Aetzkalk in hölzernen Kästen auf der Materialkammer.

**Anwendung.** Es wird selten innerlich als Auswurf beförderndes Mittel in Gaben von 0,2—0,6 g verwendet. Trouseau und Pidoux vermochten nach 8,0 g keine Befindensänderung zu konstatiren. Aeusserlich wird es zu Pflastern häufig verwendet.

## Ammonium bromatum.

**Ammoniumbromid.** Bromammonium. Ammonii Bromidum (Ph. Brit. et Un. St.). Brômhydrate d'ammoniaque (Ph. Gall.). Bromidum Ammonii. Brômure d'ammonium. Hydrobromate d'ammoniaque.

Weisses, krystallinisches Pulver, in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich, beim Erhitzen flüchtig. Die wässerige Lösung färbt nach Zusatz von wenig Chlorwasser und Chloroform letzteres rothgelb und entwickelt beim Erhitzen mit Natronlauge Ammoniak.

Eine kleine Menge des zerriebenen Salzes auf Porzellan ausgebreitet, darf nach Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort gelb färben. — Die wässerige Lösung (1 = 10) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitratlösung, noch



durch verdünnte Schwefelsäure verändert. — 20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.

10 ccm der wässerigen Lösung (3 g = 100 ccm) des bei 100° getrockneten Ammoniumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 30,9 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

**Darstellung.** Ammoniumbromid erhält man durch Sättigen von Bromwasserstoffsäure mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Ammoniumkarbonat.



Da aber hierzu Bromwasserstoffsäure erst dargestellt werden müsste, so ist es vortheilhafter, das Salz aus Brom und Ammoniak herzustellen und zwar in folgender Weise:

Man benutzt den auf S. 104 Fig. 23 abgebildeten Apparat, bringt in den Kolben *a* Ammoniakflüssigkeit, am besten 20procentige (spez. Gewicht 0,923), in den Scheidetrichter *b* Brom und in die Waschflasche *d* etwas Wasser, um die mit fortgerissenen Dämpfe von Bromammonium und von Ammoniak aufzufangen und zu verdichten. Nimmt man 350 Gewichtstheile Brom, so kommen in den Kolben 520—530 Gewichtstheile 20procentiges Ammoniak. Wie später begründet werden wird, ist es besser, einen geringen Ueberschuss an Ammoniak zu nehmen, als theoretisch zur Umsetzung erforderlich ist, und diesem Ueberschuss ist in den angegebenen Gewichtsverhältnissen Rechnung getragen.

Der Kolben *a* wird dann in kaltes Wasser gestellt, weil die Reaktion, namentlich zu Anfang sehr heftig ist und unter Wärmeentwicklung vor sich geht. Unter vorsichtigem Oeffnen des Glashahns von *b* lässt man jetzt tropfenweise das Brom in das Ammoniak fließen. Jeder einfallende Tropfen bewirkt ein zischendes Geräusch, während der obere Theil des Kolbens mit weissen Dämpfen von Bromammonium erfüllt ist, die neben Ammoniakgas von dem entweichenden Stickstoff mit fortgerissen werden. Je nach dem Gasstrome in *d* regulirt man den Zufluss des Broms. Die Umsetzung vollzieht sich ganz analog derjenigen des Chlors mit Ammoniak nach der Gleichung:



Hatte man auf Grund der vorstehenden Gleichung die durch diese angegebenen Gewichtsmengen von Brom und Ammoniak in Anwendung gebracht, so ist gegen das Ende der Operation, weil Entweichen von Ammoniak sich nicht vermeiden lässt, Brom im Ueberschuss vorhanden, und dieses wirkt auf das schon vorhandene Ammoniumbromid unter Bildung von Bromstickstoff, eines höchst gefährlichen, explosiven Körpers ein, dessen Entstehen durch die oben gegebene Vorschrift verhindert werden soll.



Ist sämmtliches Brom zu dem Inhalt des Kolbens geflossen und derselbe abgekühlt, dann wird durch den Scheidetrichter die Flüssigkeit aus *d* in den Kolben gegossen und das Ganze 2—3 Tage, je nach der in Arbeit genommenen Menge, beiseite gestellt. Sollten sich während oder nach der Operation Krystalle ausgeschieden haben, so müssen diese durch Wasserzusatz gelöst werden, damit die Zersetzung sich vollständig vollziehen kann. Ebenso muss auch darauf geachtet werden, dass die Flüssigkeit farblos sei und überschüssiges Ammoniak enthalte, andernfalls wird solange Ammoniak zugegeben, bis die Salzlösung stark alkalisch reagirt und deutlich nach Ammoniak riecht.

Es bildet sich nämlich gegen das Ende der Operation infolge der grösseren Verdünnung des Ammoniaks eine farblose Doppelverbindung von Brombromammonium,  $\text{NH}_4\text{Br} + x\text{Br}$ , die zwar im trockenen Zustande wenig beständig ist, dagegen in Lösung sich längere Zeit hält. Setzt man daher zu der Ammoniumbromidlösung unmittelbar

nach ihrer Herstellung verdünnte Schwefelsäure, so färbt sie sich gelb, in Folge der durch die Säure bewirkten Zersetzung des Brombromammoniums:



Die Zersetzung dieser Doppelverbindung findet auch statt durch Ammoniak bei längerer Einwirkung in verdünnter Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Bromammonium und Entwicklung von Stickstoff. Sobald man sich nach 2–3 tägigem Stehen der Lösung durch Versetzen einer Probe mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure überzeuge, dass keine Gelbfärbung mehr entsteht, wird die Lösung filtrirt und nur bei Wasserbadwärme zur Trockne verdampft, weil beim Kochen Ammoniak entweicht und der Rückstand dann freie Bromwasserstoffsäure enthält. Der erhaltene Abdampfückstand wird etwas zerrieben.

**Eigenschaften.** Das Ammoniumbromid des Arzneibuches ist ein weisses, krystallinisches Pulver, sobald man die Lösung desselben zur Trockne eindampfte, während man durch Krystallisation prismatische Krystalle erhält. Es löst sich in 1,5 Th. kaltem oder in 0,7 Th. heissem Wasser, ferner in 150 Th. kaltem oder in 15 Th. kochendem Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt deutlich sauer gegen Lackmuspapier. Wie alle Ammoniumverbindungen, ist das Salz in der Hitze flüchtig, zerlegt sich aber bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen (dissociirt), in Ammoniak und Bromwasserstoff, weshalb es nicht empfehlenswerth ist, es durch Sublimation eines Gemisches von Kaliumbromid und Ammoniumsulfat, wie dies angegeben wurde, darzustellen, und zwar wegen der leichten Zersetzlichkeit der Bromwasserstoffsäure.

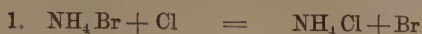
Zwar findet man in der bisherigen Litteratur die Angabe, dass Ammoniumbromid nicht licht- und luftbeständig ist, und sich beim Aufbewahren gelblich färbt. Dies findet aber bei reinem Salz durchaus nicht statt, sondern nur dann, wenn dasselbe entweder Ammoniumbromat  $\text{BrO}_3\text{NH}_4$  oder Eisen enthält. Letzteres ist öfter darin gefunden worden, und zwar kommt es, wenn das Ammoniumbromid frisch bereitet ist, als Eisenbromür,  $\text{FeBr}_2$ , vor, welches, weil es in reinem Zustande eine blassgrünliche Farbe besitzt, die weisse Farbe des Ammoniumbromids nicht sonderlich beeinträchtigt. Beim Aufbewahren des Präparates oxydirt sich das Eisenbromür zu basischem Bromid, das intensiv gelbbraun aussieht und jetzt, je nach der Menge, das weisse Salz mehr oder minder gelb färbt. Enthielte Ammoniumbromid Ammoniumbromat,  $\text{NH}_4\text{BrO}_3$ , so kann die Gelbfärbung die Folge einer Zersetzung des letzteren durch die Kohlensäure der Luft sein. Die wässrige Lösung des Ammoniumbromids giebt, wie unter Darstellung bemerkt, beim Kochen Ammoniak ab. Nach Eder kann man, sobald ein Dampfstrom längere Zeit durch die Lösung geleitet wird, oder durch Destillation derselben, erhebliche Mengen Ammoniak verjagen, während Bromwasserstoff im Rückstande bleibt.

Nach demselben Autor enthält eine wässrige Lösung bei 15° (Chem. Centralbl. 1881, p. 196) Ammoniumbromid:

Proc.	Spez. Gew.	Proc.	Spez. Gew.
5	1,0326	20	1,1285
10	1,0652	30	1,1921
15	1,0960	41,9	1,2920

Zur Prüfung auf die Identität verfährt man nach dem Arzneibuch in folgender Weise: Man löst 0,1 bis 0,2 g Ammoniumbromid in 20 ccm Wasser, giebt etwa 0,5 bis 1 ccm (10 bis 20 Tropfen) Chlorwasser und dann etwa 5 bis 10 ccm Chloroform zu und schüttelt. Nach dem Absetzen des Chloroforms von der wässrigen Lösung erscheint letztere mehr oder minder farblos, das Chloroform dagegen gelb bis rothgelb. Ein grosser Ueberschuss von Chlorwasser ist zu

vermeiden, weil sich sonst farbloses Chlorbrom bilden würde. — Wie alle Ammoniumverbindungen, entwickelt auch Bromammonium, mit Aetzkalkalien zusammengebracht, Ammoniak. Uebergiesst man daher etwa 0,5 bis 1 g des Salzes mit etwa 6 bis 8 ccm Natronlauge, so giebt sich das in Freiheit gesetzte Ammoniak schon durch den Geruch, namentlich beim Erwärmen der Mischung, zu erkennen.



Ammoniumbromid ist wasserfrei, besitzt daher die Formel  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Molek.-Gewicht = 98. Seine Aufbewahrung erfordert keine besondere Sorgfalt, sobald man überhaupt ein den Anforderungen entsprechendes Präparat vor sich hat.

**Prüfung.** Dieselbe erstreckt sich auf Farblosigkeit, Flüchtigkeit, die vorher angegebenen Identitätsreaktionen und auf Verunreinigungen.

1) Ein gefärbtes Salz ist ohne Weiteres zu verwerfen, Gelbfärbung deutet meist auf Eisengehalt, seltener auf Ammoniumbromat. Ueber Prüfung auf beides s. w. u.

2) Erhitzt man 0,2 bis 0,3 g Ammoniumbromid auf einem Platindeckel über der freien Flamme, so darf ein Rückstand von feuerbeständigen Substanzen nicht bemerkbar sein.

3) Zerreibt man einige Decigramme des Salzes im Porzellanmörser, tröpfelt 2 bis 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure an die Wandung des Mörsers und lässt dann durch Neigen desselben die Säure zu dem weissen Pulver fliessen, so färbt sich letzteres, soweit es von der Säure benetzt wurde, sofort gelb, sobald es Ammoniumbromat enthält, während das übrige Salz weiss bleibt.



Durch diese Reaktion wird noch ein Gehalt von 0,02 Proc. Ammoniumbromat angezeigt. Feiner als diese Prüfungsweise ist die folgende: Man bringt zu der Lösung von 0,5 g des Salzes in 10 ccm Wasser, 10 bis 20 Tropfen Jodzinkstärkelösung und dann etwa 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Enthielt das Ammoniumbromid auch nur 0,004 Proc.  $\text{NH}_4\text{BrO}_3$ , so beobachtet man eine deutliche Blaufärbung, von Jodstärke herrührend.

Uebrigens hält sich ein bromsäurehaltiges Salz, wenn es vor Luft und Licht bewahrt wird, lange Zeit weiss.

4) Metalle, namentlich Kupfer und Blei, werden durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen. Kupfer würde sich auch schon durch eine blaue Farbe des Salzes kenntlich machen.

5) Ist Schwefelsäure vorhanden, so entsteht durch Baryumnitrat in der wässrigen Lösung der bekannte weisse Niederschlag von Baryumsulfat. Und umgekehrt, würde verdünnte Schwefelsäure in der wässrigen Lösung die nämliche Reaktion erzeugen, so wäre Baryum nachgewiesen.

Die Prüfungen auf Schwefelsäure und auf Baryum haben insofern Berechtigung, als die Darstellung von Ammoniumbromid ausser nach der oben angegebenen Vorschrift, namentlich im Grossen, durch Wechselwirkung von Ammoniumsulfat und Baryumbromid geschieht:



War in dem einen oder dem anderen Falle ein Ueberschuss von Ammoniumsulfat oder Baryumbromid angewendet worden, so würde dies in der vom Arzneibuch angegebenen Weise festgestellt werden.

6) Auf Eisen soll mittels Kaliumferrocyanid geprüft werden.

Wie bereits vorher bemerkt wurde, kann auch ein ungefärbtes Präparat eisenhaltig sein, weil das Eisen als Bromür darin vorhanden ist, welches mit Kaliumferrocyanid einen nicht besonders hervortretenden weissen Niederschlag



giebt. Um die Reaktion deutlicher zu machen, ist die Oxydation des Eisens erforderlich. Zu diesem Zweck werden der Lösung von 1 g Ammoniumbromid in 19 bis 20 ccm Wasser etwa 10 Tropfen Salpetersäure zugesetzt und nach dem Aufkochen der Mischung 0,5 ccm Kaliumferrocyanid zugefügt. War Eisen zugegen, so erscheint die Flüssigkeit grün bis blau (Mischfarbe von der gelben Farbe des Reagens mit Berlinerblau). Die Grünfärbung, also Spuren von Eisen, lässt das Arzneibuch nach dem Wortlaut zu.

7) Da das käufliche Brom stets mehr oder minder chlorhaltig ist, so ist im Ammoniumbromid ein Gehalt von 1,34 Proc. Chlorammonium gestattet. Die Bestimmung geschieht maassanalytisch mittels  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm = 0,0098 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  oder 0,00544 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  entspricht. Mithin werden zur Fällung von 0,3 g  $\text{NH}_4\text{Br}$  30,7 ccm, von 0,3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dagegen 56,18 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung gebraucht. Oder zu

0,296 g $\text{NH}_4\text{Br}$	30,16 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung
0,004 g $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,74 " " " "
0,300 g Salzmischung	30,90 " " " "

Die volumetrische Bestimmung beruht darauf, dass in Lösungen, welche Chloride, Bromide, Jodide oder Cyanide enthalten, die Bildung von braunrothem Silberchromat erst dann erfolgt, wenn die genannten Halogene, ebenso Cyan, vollständig an Silber gebunden sind.

Zur Ausführung der Bestimmung zerreibt man etwa 4 g Bromammonium zu feinem Pulver und trocknet dasselbe 1 bis 2 Stunden in Porzellanschälchen bei 110 bis 115° im Luftbade. Von diesem Pulver werden 3 g, genau abgewogen, in einen Maasskolben gebracht und nach erfolgter Lösung zu 100 ccm aufgefüllt. Von der erhaltenen Lösung pipettirt man 10 ccm in ein Becherglas ab, verdünnt mit ungefähr 25 bis 30 ccm Wasser, setzt etwa 5 Tropfen Kaliumchromatlösung zu und lässt so viel  $\frac{1}{10}$  Normal-Silbernitratlösung zufließen, bis die Flüssigkeit dauernd lichtroth durch  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  gefärbt bleibt.

Wurden bis zum Eintritt der Endreaktion mehr als 30,9 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung verbraucht, dann ist mehr als die zulässige Menge von Chloriden vorhanden und das Salz zu beanstanden. Träte der Fall ein, dass weniger als 30,7 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung erfordert würden, dann könnte dies von einem Gehalt an Jodiden herrühren.

8) Um eine Beimischung von Ammoniumjodid, die allerdings wohl nur in seltenen Fällen vorkommen dürfte, zu ermitteln, löst man 1 g Ammoniumbromid in etwa 20 ccm Wasser, setzt 1 Tropfen Ferrichloridlösung und 10 ccm Chloroform zu. Ist Jod vorhanden, so färbt sich das Chloroform nach dem Schütteln violettroth. Jodidhaltiges Ammoniumbromid färbt sich nach einiger Zeit gelb.

**Anwendung.** Die therapeutische Wirkung des Ammoniumbromids ist der des Kaliumbromids gleich oder doch ähnlich. Man gebraucht es gegen Keuchhusten und Affektionen des Nervensystems in Gaben von 0,3—0,8 g pro dosi, für Kinder in Gaben von 0,1—0,4 g.

In der Photographie benutzt man das Salz, um die Platten für das Silberbad vorzubereiten.

Der freihändige Verkauf von Ammoniumbromid ist sowohl den Apotheken als auch den Drogenhandlungen gestattet.

## Ammonium carbonicum.

**Ammoniumkarbonat. Ammonkarbonat. Kohlensaures Ammon. Flüchtigtes Laugensalz. Riechsatz. (Volksnamen: Hirschhornsalz und flüchtiges Salz). Ammoniumsesquikarbonat. Carbonas Ammonii. Carbonate (sesqui-) d'ammoniaque Gall. Sel volatil d'Angleterre.**

Farblose, dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche, mit Säuren aufbrausend, an der Luft verwitternd, häufig an der Oberfläche mit einem weissen Pulver bedeckt.

Ammoniumcarbonat ist in der Wärme flüchtig und in etwa 5 Theilen Wasser langsam, aber vollständig löslich.

Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, noch durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden.

Die wässerige Lösung (1 = 20), mit Silbernitratlösung im Ueberschusse versetzt, darf nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder gebräunt, noch innerhalb 2 Minuten mehr als opalisirend getrübt werden.

1 g des Salzes, mit Salpetersäure übersättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, muss einen farblosen, beim weiteren Erhitzen flüchtigen Rückstand geben.

**Geschichtliches.** Im 13. Jahrhundert soll Raimund Lullus bereits durch Destillation von gefautem Harn einen *Spiritus urinae* dargestellt haben, dessen Hauptbestandtheil wohl Ammoniumkarbonat gewesen ist. Die Darstellung des Salzes in fester Form durch Sublimation von Salmiak mit Potasche wird Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) zugeschrieben.

Aber noch lange nachher glaubte man, dass das aus den verschiedenen Substanzen dargestellte flüchtige Laugensalz verschiedene medicinische Eigenschaften habe. So z. B. wurden gegen das Ende des 17. Jahrhunderts englische Tropfen zu hohem Preise verkauft, die nichts weiter als mit einem ätherischen Oel gemischtes Ammoniumkarbonat waren. Dabei behauptete man, man erhalte das darin enthaltene flüchtige Alkali dadurch, dass man 5 Pfund Hirnschädel eines Gehängten oder sonst unnatürlich gestorbenen Menschen mit je 2 Pfund getrockneten Vipern, Hirschhorn (daher der Name Hirschhornsalz) und Elfenbein destillire.

Richtigere Ansichten über diesen Gegenstand wurden gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts allgemeiner, nachdem Dossie (1758) nachgewiesen, dass alle thierischen Substanzen ein gleich gutes, flüchtiges Laugensalz liefern.

In der Natur kommt Ammoniumkarbonat fertig gebildet vor in den Guanolagern Perus, Bolivias, Chiles, Patagoniens.

**Darstellung.** Dieselbe geschah früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn und Klauen. Dabei fällt ein wässriges, alkalisch reagirendes und ein theerartiges Destillat ab. Das letztere ist als Thieröl, *Oleum animale foetidum* bekannt, wird z. Z. hauptsächlich auf die zur Denaturirung von Branntwein benutzten Pyridinbasen verarbeitet. Das wässerige Destillat enthält ausser Brenzprodukten Ammoniumkarbonat, und war als *Liquor Ammonii pyro-oleosus* bis zur Hälfte dieses Jahrhunderts officinell. Durch Abdampfen des Destillates und mehrmalige Sublimation des Rückstandes mit Kohle erhielt man das ebenfalls in Apotheken gebräuchliche *Ammonium carbonicum pyro-oleosum* s. *Sal cornu cervi*. Dasselbe besass eine gelblich-braune Farbe und einen widerlich empyreumatischen Geruch. Ueber die abgeänderte Darstellungsweise des brenzlichen Ammoniumkarbonats s. w. u.

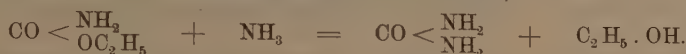




Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäureester in der Kälte entstehen die Ester der Karbaminsäure, Urethane genannt, z. B.



Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt, beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff, z. B.



Neutrales Ammoniumkarbonat,  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{ONH}_4 \\ \text{ONH}_4 \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ , entsteht, wie oben angegeben, durch Behandeln von Ammoniumkarbaminat mit Wasser oder von Hirschhornsalz mit wenig Wasser. Die vortheilhafteste Darstellungsweise ist, Hirschhornsalz mit *Liq. Ammon. caust. triplex* zwei Stunden hindurch bei 12° zu behandeln und das zurückbleibende Pulver schnell zwischen Papier zu pressen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in Tafeln oder Prismen, die ammoniakalisch riechen, an der Luft feucht und undurchsichtig werden und schliesslich in Ammoniumbikarbonat und Wasser übergehen.

Dieses Salz eignet sich allein zum Füllen der englischen Riechfläschchen.

Ammoniumbikarbonat,  $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONH}_4 \end{smallmatrix}$ , findet sich im Guano, zuweilen in den Reinigungsgefässen der Gasfabriken, entsteht entweder durch Verwittern des käuflichen Ammoniumkarbonats (Hirschhornsalzes)

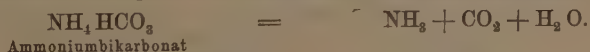


oder des neutralen Ammoniumkarbonats an der Luft; ebenso, wenn diese beiden Verbindungen mit Kohlendioxyd behandelt werden.

Weisses, mehliges Pulver oder rhombische Krystalle, in 15 Th. Wasser löslich, welche kühlend salzig schmecken und nicht nach Ammoniak riechen. Auf 60° erhitzt, zerfällt das Salz in Kohlendioxyd, Ammoniak und Wasser. Erhitzt man es höher und leitet die Erhitzung so, dass sich etwas Wasser verdichtet, ehe sich die Gase beim Erkalten wieder vereinigen können, so bildet sich wieder das käufliche Ammoniumkarbonat (Hirschhornsalz).

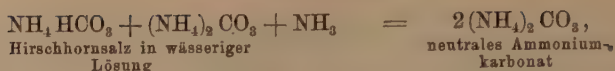
**Eigenschaften.** Das officinelle (käufliche) Ammoniumkarbonat erscheint als farblose, harte, etwas durchscheinende, dicht faserig krystallinische Massen, die stark nach Ammoniak riechen, an der Luft aber in ein weisses, geruchloses Pulver von Ammoniumbikarbonat zerfallen (s. o. Chemie), mit dem die käufliche Waare häufig an ihrer Oberfläche bedeckt ist. Bringt man das Salz mit Säuren zusammen, so entsteht lebhaftes Aufbrausen von freigemachter Kohlensäure.

Wie alle Ammoniumverbindungen verflüchtigt sich das Salz namentlich in der Wärme. Ammoniumkarbaminat entweicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur, während der zweite Bestandtheil, Ammoniumbikarbonat, sich erst bei 60° verflüchtigt unter Zerlegung in Ammoniak, Kohlendioxyd und Wasser:



Ueber die chemische Zusammensetzung des Salzes s. o. Chemie.

Das unverwitterte käufliche Ammoniumkarbonat (Hirschhornsalz) löst sich in etwa 5 Th. kaltem Wasser. Die Lösung enthält aber nicht die Doppelverbindung von Ammoniumbikarbonat und Ammoniumkarbaminat, sondern ein Gemisch von Ammoniumbikarbonat und neutralem Ammoniumkarbonat (s. Chemie), weil das Karbaminat durch Wasser in neutrales Karbonat übergeführt wird. Setzt man zu der Lösung Ammoniak, so bildet sich neutrales Ammoniumkarbonat:



eine Mischung, die von dem Arzneibuch als Reagens aufgenommen ist. Weingeist nimmt aus dem käuflichen Ammoniumkarbonat (Hirschhornsalz) karbaminsaures Ammonium auf unter Hinterlassung von Ammoniumbikarbonat. Setzt man daher zu einer wässrigen Lösung des Hirschhornsalzes das 8 bis 10fache Volumen Alkohol, so scheidet sich Ammoniumbikarbonat als weisses, krystallinisches Pulver (*Ossa Helmontii*) aus, während Ammoniumkarbaminat in Lösung bleibt.

**Prüfung.** Liegt ein in kompakten, durchsichtigen Massen erscheinendes Präparat zur Prüfung vor, so ist eine Verunreinigung durch nicht flüchtige Substanzen, ebenso ein zu grosser Gehalt an Ammoniumbikarbonat ausgeschlossen. Die Untersuchung hierauf würde also nur in den Fällen anzustellen sein, in denen ein Salz in kleinen Bruchstücken oder in Pulverform vorläge. Ferner ist bei der Prüfung auch von Krusten und grösseren Bruchstücken zu beachten, dass durch Zerkleinern einer grösseren Menge eine Durchschnittsprobe genommen werde, weil die Stücke selbst nicht gleichmässig beschaffen sind und Unterschiede in der Zusammensetzung und ihrem Verhalten je nach Entnahme der Probe von verschiedenen Stellen zeigen.

1) Auf nicht flüchtige Stoffe prüft man durch Erhitzen von etwa 0,5–1 g in einem Schälchen im Dampfbade. Bei dieser Temperatur ist reines Salz völlig flüchtig, während Salmiak, Ammoniumsulfat oder feuerbeständige Bestandtheile sich bei dieser Temperatur schwer oder gar nicht verflüchtigen. Bleibt nach längerem Erhitzen ein Rückstand, so ist durch Erhitzen über der Flamme zu versuchen, ob sich derselbe bei erhöhter Temperatur verjagen lässt. Trifft dies nicht zu, so liegt Verunreinigung durch Calciumsalze oder andere Substanzen vor.

2) Im unzersetzten, d. h. nicht verwitterten Zustande löst sich Hirschhornsalz bereits in 4 Th. kaltem Wasser. Wenn das Arzneibuch für die Löslichkeit desselben einen Spielraum bis 5 Th. lässt, so ist damit ein geringer Gehalt an Ammoniumbikarbonat, welches schwerer löslich ist (s. Chemie), gestattet. Die Prüfung auf Löslichkeit wird mit einer Probe des grob gepulverten Salzes in einem verschlossenen Glase unter bisweiligem Umschütteln angestellt. Erwärmen ist zu vermeiden, weil dabei Zersetzung stattfindet. Innerhalb 1 bis 2 Stunden muss ein Quantum von 1–2 g gelöst sein.

Auf Blei und Calcium hat man zu prüfen, sobald die Lösung Ungelöstes absetzt oder ad 1 ein feuerbeständiger Rückstand blieb. Eine Opalescenz zeigt die wässrige Lösung stets und ist diese auch vom Arzneibuch nicht direkt verboten.

3) Zur Untersuchung auf Metalle, Schwefelsäure und Calcium wird ebenfalls eine Durchschnittsprobe von etwa 3 g des Salzes genommen und diese mit 10 g verdünnter Essigsäure übersättigt. Die erhaltene saure Lösung füllt man dann mit Wasser zu 60 g auf und benutzt einen Theil (10 ccm) derselben zunächst zur Prüfung auf Metalle durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser.

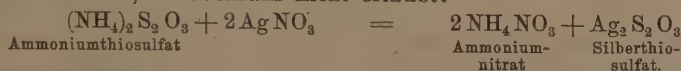
Entsteht durch letzteres eine Bräunung oder gar ein schwarzer Niederschlag, so kann dies wohl nur von Blei resp. Schwefelblei herrühren, da ein Kupfergehalt sich bereits durch die blaue Färbung des Salzes kennzeichnen würde. Ein bleihaltiges Präparat ist unbedingt zurückzuweisen.

4) Ist das Hirschhornsalz schwefelsäurehaltig, was auf einen Gehalt an Ammoniumsulfat zurückzuführen ist, so entsteht in einer neuen Menge der essigsauren Lösung ad 3) durch Baryumnitrat eine Trübung oder ein weisser Niederschlag von Baryumsulfat, das sich nicht in verdünnter Säure (Zusatz von Salzsäure) löst.

5) Verunreinigung mit Calcium wird in der essigsauren Lösung durch einige Tropfen Ammoniumoxalat nachgewiesen, welches in diesem Falle nach

einiger Zeit einen weissen, in verdünnten Mineralsäuren löslichen Niederschlag von Calciumoxalat,  $(\text{COO})_2\text{Ca}$ , erzeugt. Calcium und Schwefelsäure sollen ebenfalls nicht zugegen sein.

6) Zur Prüfung auf Ammoniumchlorid und Ammoniumthiosulfat (unterschwefligsaures Ammonium),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , eine Verunreinigung, die zeitweise beobachtet worden ist, wird eine wässrige Lösung 1 = 20 benutzt, von welcher 10 ccm (0,5 g Ammoniumkarbonat enthaltend) in Anwendung kommen. Die Probe wird nach dem Text mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt und dann mit Salpetersäure übersättigt. Erscheint dabei die Flüssigkeit weisslich getrübt, so ist eine Spur Ammoniumchlorid vorhanden, die von dem Arzneibuch gestattet ist; tritt aber innerhalb 2 Minuten ein flockiger Niederschlag von Chlorsilber ein, so ist das Präparat zu beanstanden. Eine Bräunung oder gar ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , durch Zersetzung von Ammoniumthiosulfat entstanden, ist ebenfalls nicht erlaubt:



Silberthiosulfat wird durch Salpetersäure weiterhin in  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt.

Bei der Ausführung dieser Prüfungsweise wäre zur Erläuterung noch Folgendes zuzufügen:

Giebt man zu einer wässrigen Lösung von käuflichem Ammoniumkarbonat Silbernitrat, so entsteht zunächst ein rein weisser Niederschlag, der aber weiterhin blassgelb erscheint ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ). Man setzt Silbernitrat im Ueberschuss, d. h. so lange zu, bis in einer abfiltrirten Probe durch Silbernitrat keine weitere Veränderung durch Ausfallen von Silberkarbonat wahrnehmbar ist oder auf Zusatz von Salzsäure ein geringer Niederschlag von Silberchlorid entsteht. Bei Benutzung von Silbernitratlösung 1:19 sind, sobald 0,5 g Ammoniumkarbonat genommen waren, 20–21 ccm Silberlösung hinreichend. Das Filtrat reagirt alkalisch.

Ist Ammoniumthiosulfat vorhanden, so erscheint der durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag nicht blassgelb, sondern mehr oder minder bräunlich gefärbt. Bei Zusatz von Salpetersäure löst sich dann das abgeschiedene Silberkarbonat unter Brausen auf und erst, nachdem vollständige Lösung des Silberkarbonats erfolgt ist, lässt sich die Anwesenheit von Chlor und Thiosulfat unter den angegebenen Erscheinungen beobachten. Die Lösung ist vorher mit Lackmuspapier zu prüfen, ob sie sauer reagirt.

7) Da das käufliche Ammoniumkarbonat ein Präparat aus Produkten der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen ist, so liegt es nahe, die Prüfen auch auf die bei jener Operation gleichzeitig auftretenden empyreumatischen Stoffe auszudehnen. Nach dem Arzneibuche wird deshalb 1 g des Salzes mit Salpetersäure übersättigt und die Lösung im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der aus Ammoniumnitrat bestehende Rückstand darf nicht gefärbt sein, weder gelb noch roth aussehen, was auf Verunreinigungen durch Substanzen der aromatischen Reihe hinweisen würde. Ebenso muss die trockne Salzmasse beim weiteren Erhitzen über freiem Feuer sich vollständig verflüchtigen, als Kontrolle der Probe ad 1; jedoch ist hierbei mit Vorsicht zu verfahren, weil Nitroverbindungen, welche sich gebildet haben können, explosiv sind und beim Erhitzen verpuffen. Dasselbe geschieht, sobald Ammoniumnitrat mit oxydirbaren Substanzen zusammen erhitzt wird.

**Aufbewahrung.** Das Ammoniumkarbonat muss in sehr gut schliessenden Gefässen aus Glas oder Blech an einem kühlen, trocknen Orte aufbewahrt werden, weil es sich verflüchtigt und in Berührung mit Luft leicht zersetzt. Unter Entweichen von Kohlensäure und Ammoniak zerfällt das Ammoniumkarbaminat (s. o.) und geruchloses Ammoniumbikarbonat bleibt als weisses, lockeres Pulver zurück. Diese Zersetzbarkeit verbietet denn auch das Vorräthighalten von abgefasstem Salz.



Um zerriebenes Ammoniumkarbonat aufzubewahren, muss dasselbe nach dem Pulvern im Porzellanmörser eine Nacht hindurch wohl bedeckt an einem kühlen Ort beiseite gestellt werden und ist erst dann in das Aufbewahrungsgefäß einzufüllen, weil frisch gepulvertes Salz, in ein festverschlossenes Glas gebracht, zu einer festen Masse erhärtet, die sich oft nur durch Zertrümmern des Glases herausbringen lässt.

Die Salzkrusten, welche sich in den Aufbewahrungsgefäßen, namentlich an den Stopfen ansetzen, sind karbaminsaures Ammonium. Dasselbe entsteht dadurch, dass Ammoniumkarbaminat in dem Gefäße zu Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, und dass sich beide Gase alsdann wieder zu Ammoniumkarbaminat vereinigen.

**Anwendung** zu therapeutischen Zwecken findet das Salz selten. Man giebt es zu 0,2—0,6 g entweder in Lösung oder als Pulver oder in Gelatinekapselform. Ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Ammoniumkarbonat und gepulvertem Kalk ist das englische *Smelling salt*. Mit aromatischen Stoffen gemischt, dient es als Riechsalz bei Ohnmacht, hysterischen Krampfanfällen, Asthma, Epilepsie u. s. w. Kraft-Olfaktorien, Erfrischungsflocons, Flocons rafraichissants, sind kleine Fläschchen, halb gefüllt mit Stückchen von Ammoniumkarbonat, welche mit stärkster Ammoniakflüssigkeit befeuchtet und mit ätherischen Ölen parfümirt sind. Das Gemisch wird in die Flaschen fest eingedrückt und die leere Hälfte des Glases mit Baumwolle angefüllt. Es gilt als Präservativ gegen ansteckende Krankheiten der Athmungsorgane.

Die weitaus grösste Menge Hirschhornsalz wird von Bäckern benutzt und zwar, um den Teig locker zu machen (den Teig „gehen“ zu lassen). Auch macht man damit flüssige Hefe zum Backprocess wirksamer. Es ist indessen zu beachten, dass zu diesem Zwecke nur das nicht verwitterte Ammoniumkarbonat zu gebrauchen ist, weil nur dieses durch die bei dem ersten Stadium des Backprocesses gegebene Hitze verflüchtigt wird, also das Gebäck auflockert.

Verwittertes Salz lässt sich durch Sättigen mit verdünnter Essigsäure noch auf Liquor Ammonii acetici verarbeiten.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum, welches man früher direkt bei der trockenen Destillation von thierischen Abfällen (s. o.) erhielt, und das Ph. Hisp. auch noch allein zu pharmaceutischen Zwecken verwenden lässt, ist heute eine Mischung von 1 Th. Oleum animale aethereum mit 32 Th. (Ph. germ. I) gepulvertem Ammonium carbonicum. Die anfangs weisse Farbe des Gemisches geht beim Aufbewahren mehr und mehr in Braun über. Aufbewahrung wie die des offic. Ammonium carbonicum.

## Ammonium chloratum.

**Ammoniumchlorid.** Chlorammonium. Salmiak. Ammonum s. Ammoniacum hydrochloratum s. hydrochloricum. Hydrochloras Ammoniae. Chloruretum ammonicum. Sal ammoniacum depuratum. Muriate ou Hydrochlorate d'ammoniaque. Chlorure ammonique. Chlorure d'ammonium. Hydrochlorate or Chlorhydrate of Ammonia. Chloride of Ammonium. Muriate of Ammonia. Sal ammoniac.

Weisse, harte, faserig-krystallinische Kuchen, oder weisses, farb- und geruchloses, luftbeständiges Krystallpulver, beim Erhitzen flüchtig, in 3 Theilen kaltem und 1 Theile siedendem Wasser löslich, in Weingeist fast unlöslich. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitratlösung einen weissen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag und entwickelt, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak.

Die wässerige Lösung (1 = 20) sei neutral und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat-, Ammoniumoxalat

lösung oder verdünnte Schwefelsäure verändert, noch, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz von Eisenchloridlösung geröthet worden. — 20 ccm der gleichen wässerigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. — 1 g des Salzes, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, muss einen weissen, bei höherer Wärme flüchtigen Rückstand geben.

**Geschichtliches.** Herodot im 5. Jahrh. v. Chr. spricht bereits von einem Salze, welches zu Salmiak Beziehung hat. Geber im 8. Jahrhundert bereitete Salmiak aus gefaultem Harn und Kochsalz und lehrte die Reinigung desselben. Das *Sal ammoniacum* der Schriftsteller bis zum 7. Jahrhundert scheint natürlich vorkommendes Salz (Steinsalz) gewesen zu sein. Im 15. Jahrhundert scheint man bereits den in vulkanischen Gegenden natürlich vorkommenden Salmiak in den Handel gebracht zu haben. Seit dem 13. Jahrhundert erhielten die Europäer den Salmiak nur aus Egypten, und erst im 18. Jahrhundert entstanden in Holland, Frankreich, England und Deutschland Salmiakfabriken. Wie und auf welche Weise man den Salmiak in Egypten bereitete, wozu man ihn früher verwendete, ist nicht bekannt. Von dem Jesuiten Sicard existirt eine Beschreibung einer Salmiakfabrik zu Damayer auf dem Nil-Delta aus dem Jahre 1720. Mitte vorigen Jahrhunderts (1759) errichtete Gravenhorst in Braunschweig die erste Salmiakfabrik in Deutschland.

**Vorkommen in der Natur.** Der Salmiak ist ein nicht seltenes Produkt vulkanischer Thätigkeit. Man findet ihn sublimirt, gewöhnlich durchmischt mit anderen Substanzen (Ammoniumsulfat) in den Spalten der Lava der Vulkane Italiens. Die Vulkane Central-Amerikas (in Guatemala) sollen reichliche Salmiakdämpfe entwickeln, welche sich um die Krater zu dicken Schichten verdichten. Die Farbe des natürlich vorkommenden Salmiaks ist gelblich oder grau oder weisslich grau, etwas durchscheinend oder undurchsichtig, aussen matt oder etwas glänzend, auf dem Bruche faserig, oft aber auch muschelrig und amorph, zuweilen glasglänzend. Salmiak ist ein gewöhnlicher Bestandtheil des Harnes und Kothes der meisten Quadrupeden.

**Herleitung des Namens.** Den Namen *Sal ammoniacum* soll der Salmiak dem Sande der Libyschen Wüste verdanken, in welchem er zuerst gefunden und von woher er in den Handel gebracht wurde. Basilius Faber sagt in seinem Thesaurus: *Ammoniacus sal, qui sub arenis in laminas concretas invenitur in Cyreniaca regione, ab äquos, arena, quod et Plinius ostendit, sic habens 31,7 de salis generibus: Cyrenaici tractus nobilitantur Ammoniaco, et ipso, quia sub arenis inveniatur, appellato.* Der Jupiter Ammon (die Jupiterspecies mit zwei Widderhörnern) wurde in der Libyschen Wüste verehrt, und die Römer nannten seine Verehrer *Ammonii*, einen Theil Libyens auch *Ammonia* und daher die Bewohner dieses Landstriches *Ammonii*, Ammonier.

Das Wort Salmiak ist durch Kontraktion der Worte *Sal* und *ammoniacum* entstanden.

Da der Salmiak einerseits als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak  $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$ , andererseits aber als eine Verbindung von Chlor mit dem Radikal „Ammonium“  $\text{NH}_4$  aufgefasst werden kann:  $\text{Cl} + \text{NH}_4 = \text{NH}_4\text{Cl}$ , so bezeichnet man ihn in der chemischen Sprache auch als chlorwasserstoffsaures Ammoniak, bez. als Chlorammonium, Ammoniumchlorid, in der Praxis aber kurzweg als Salmiak.

**Handelssorten.** Im Handel trifft man vom Salmiak zwei Sorten an, einen krystallisirten oder zweimal gereinigten (*Ammonium chloratum crystallisatum bisdepuratum*) und einen reinen Salmiak (*Ammonium chloratum crystallisatum purum*). Ersterer ist entweder ein weisses Krystallmehl oder er bildet lockere Salzmassen in Form der Zuckerhüte (*in metis*). Dieser letztere Salmiak ist meist mit anderen Salzen verunreinigt, aber billiger als der sublimirte (*Ammonium chloratum sublimatum*) in dichten, halbdurchsichtigen, eisglänzenden, schweren, konkav-konvexen Kuchen, im Bruche mit faserig-strahligem Gefüge und dem spez. Gewicht 1,45.

Das Arzneibuch lässt sowohl einen sublimirten als auch einen in Form eines Pulvers krystallisirten Salmiak zu. Einen in federigen langen Krystallen angeschossenen Salmiak erwähnt sie nicht; ein solcher ist also dem Wortlaut

nach nicht zulässig. Der durch Sublimation raffinierte Salmiak ist gemeiniglich völlig rein, so dass seine filtrirte Lösung direkt für die Receptur verwendbar ist. Dagegen sind gelbliche, bräunliche oder graue Salmiakkuchen, welche auch noch vorkommen, zu verwerfen, da sie Eisen, Kohle, brenzliches Oel und andere Schmutztheile enthalten.

**Darstellung.** In Egypten wurde früher und wird auch noch heute Salmiak durch trockene Destillation von Kameelmist oder desjenigen Russes, welcher sich beim Verbrennen von Kameelmist und Torf in den Schornsteinen absetzte, gewonnen. In Europa wurde früher Salmiak neben anderen Produkten bei der trockenen Destillation von thierischen Abfällen, wie Häuten, Horn, Sehnen, Knochen, Wolle, Blut u. s. w. erhalten.

Gegenwärtig aber ist als Hauptquelle der Gewinnung des Salmiaks, wie überhaupt des Ammoniaks und seiner Salze, die trockene Destillation der Steinkohlen anzusehen, bezw. das durch Erhitzung der Steinkohlen unter Luftabschluss bei der Leuchtgasfabrikation oder Koksbereitung abfallende sog. Ammoniakwasser. Obgleich die Steinkohlen im Durchschnitt nur etwa 1,4% Stickstoff enthalten, so wird bei dem kolossalen Umfange jener Industrien der Gesamtbedarf an Ammoniak und Ammoniaksalzen doch hinreichend gedeckt.

In dem sog. Ammoniakwasser (s. *Liquor Ammonii caustici*) der Gasfabriken und Kokereien ist das Ammoniak zum Theil als Ammoniumcarbonat, zum Theil als Ammoniumsulfhydrat und Ammoniumrhodanat enthalten. Zur Gewinnung dieses Ammoniaks als Salmiak destillirt man das Gaswasser (oder das aus diesem gewonnene Ammoniumsulfat) mit Kalkmilch (gelöschtem Aetzkalk)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$  und lässt das in Freiheit gesetzte Ammoniakgas durch Salzsäure von 1,1 spez. Gewichte absorbiren. Die durch Sättigen dieser Salzsäure mit Ammoniak erzielte Salmiaklösung enthält etwa 25 Proc.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Man befreit dieselbe durch Absetzenlassen und Filtriren von den unlöslichen und theerartigen Verunreinigungen concentrirt sie dann in hölzernen Abdampfkästen, welche mit Blei ausgefüttert und durch eine Dampfschlange aus Blei heizbar sind, bis zum Erscheinen der Salzhaut und lässt alsdann krystallisiren. Eiserne Geräthschaften schliesst man während der Darstellung nach Möglichkeit aus, um Verunreinigung durch Eisen zu vermeiden, weil das Eisen in der Regel als Eisenchlorid im Salmiak vorhanden und Eisenchlorid flüchtig ist.

Nach dem Abtropfen werden die Krystalle getrocknet, um schliesslich der Sublimation unterworfen zu werden.

1) Hat man die Gewinnung fester Salmiakstücke zum Ziele, so sublimirt man die scharf getrockneten Salmiakkrystalle in gusseisernen, innen mit feuerfesten Steinen ausgemauerten flachen Kesseln, die mit gusseisernen, schwach gewölbten Deckeln bedeckt werden. Eine Charge von 500 k Salmiak braucht etwa 5 Tage zum Sublimiren. Nach beendigter Sublimation befindet sich der Salmiak in einer etwa 10 cm starken, faserigen Kruste, die sich leicht losschlagen lässt, am Deckel. Dieselbe wird losgebrochen, von anhängenden Unreinigkeiten gesäubert und in diesem Zustande direkt in den Handel gebracht.

Der zum medicinischen Gebrauch bestimmte Salmiak in Stücken muss durch Resublimation der Handelswaare aus Glasgefässen gereinigt werden.

Nach W. Hempel (Berl. Ber. 1888, 897) kann man feste Salmiakstücke auch dadurch erzeugen, dass man Salmiakpulver bei 50–100° einem starken Drucke in hydraulischen Pressen aussetzt.

2) Soll der Salmiak als feines Krystallmehl erhalten werden, so wird er aus thönernen Retorten, durch welche ein Luftstrom geleitet werden kann, sublimirt und die abgeführten Salmiakdämpfe werden in Kammern, welche mit Cement ausgeputzt sind, durch schnelle Abkühlung condensirt.

Als feines Krystallmehl kann der Salmiak auch durch wiederholte, gestörte Krystallisation der mit Thierkohle entfärbten wässrigen Lösung gewonnen werden. Dieses, aus sublimirtem Salmiak durch Krystallisation in Gefässen aus Stein oder Porzellan gewonnene Krystallpulver ist das pharmaceutisch zu verwendende Präparat.

**Eigenschaften.** Aus der gesättigten heissen Lösung krystallisirt der Salmiak in federartig aneinander gereihten, kleinen Oktaëdern oder anderen Gestalten des oktaëdrischen Systems. Da die Lösung jedoch ausblüht (efflorescirt), so



zieht man in der Regel die gestörte Krystallisation vor. An der Luft ist der Salmiak beständig; bei starker Erhitzung verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen, als dichter weisser Dampf. Der Dampf besteht, wie aus der Bestimmung der Dampfdichte hervorgeht, nicht aus Salmiak, sondern aus Chlorwasserstoff und Ammoniak (Dissociation)  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ , welche sich beim Abkühlen wieder zu Salmiak  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vereinigen.

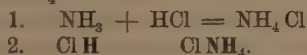
Der sublimirte Salmiak in Stücken ist ein Konglomerat oktaëdrischer, zu langen Fasern aneinander gereihter Krystalle, welche halb und halb eine Schmelzung erlitten haben.

Der Salmiak löst sich in 2,8 Th. kaltem oder in 1,2 Th. heissem Wasser. Eine gesättigte Lösung von Salmiak siedet erst bei  $108-110^\circ\text{C}$ . In Weingeist ist er so gut wie unlöslich. Beim Auflösen des Salmiaks in Wasser erfolgt erhebliche Temperaturerniedrigung: 30 Th. Salmiak mit 100 Th. Wasser von  $+13^\circ\text{C}$ . gemischt, erniedrigen die Temperatur auf  $-5^\circ$ .

Die wässrige Lösung schmeckt salzig stechend und ist neutral. Da sie beim Kochen unter Verlust von Ammoniak sauer wird, so zeigt der aus seiner Lösung krystallisirende Salmiak nicht selten eine saure Reaktion. Da die warme und heisse Salmiaklösung auf Metalle korrodirend wirkt, so müssen Metalle von solchen Lösungen sorgfältig ferngehalten werden.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitratlösung den bekannten weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, welches in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit aber leicht löslich ist.  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NO}_3\text{NH}_4 + \text{AgCl}$ . — Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sie Ammoniak, welches an seinem Geruche und an seinem Verhalten gegen feuchtes rothes Lackmuspapier zu erkennen ist.  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ . Bemerkenswerth ist auch die Eigenschaft des Salmiaks, eine Reihe von Metalloxyden und -oxydhydraten, z. B. Magnesiumhydroxyd, in Lösung zu erhalten.

Die Formel des Salmiaks ist  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sein Molekulargewicht ist = 53,5. Vom chemischen Gesichtspunkte aus ist er aufzufassen entweder als eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak oder als ein Salz, welches entstanden ist aus der Chlorwasserstoffsäure durch Ersetzung des H-Atomes durch den Ammoniumrest  $\text{NH}_4$ :



### Volumgewicht und Gehalt von Chlorammonium-Lösungen bei $+15^\circ$ .

Vol.- Gewicht	Proc. $\text{NH}_4\text{Cl}$	Vol.- Gewicht	Proc. $\text{NH}_4\text{Cl}$	Vol.- Gewicht	Proc. $\text{NH}_4\text{Cl}$	Vol.- Gewicht	Proc. $\text{NH}_4\text{Cl}$
1,00316	1	1,02481	8	1,04524	15	1,06479	22
1,00632	2	1,02781	9	1,04805	16	1,06754	23
1,00948	3	1,03081	10	1,05086	17	1,07029	24
1,01264	4	1,03370	11	1,05367	18	1,07304	25
1,01580	5	1,03658	12	1,05648	19	1,07575	26
1,01880	6	1,03947	13	1,05929	20	1,07658	26,297
1,02180	7	1,04325	14	1,06204	21		

**Prüfung.** Die Identitätsreaktionen, beruhend auf dem Nachweis von Ammoniak und Chlorwasserstoff, sind schon unter Eigenschaften angegeben worden. Nach dem Wortlaute des Arzneibuches sind zum pharmaceutischen Gebrauche zugelassen a) Salmiak in Stücken, b) Salmiak in Pulverform, wie er entweder durch schnelle Abkühlung der Dämpfe oder durch gestörte Krystallisation erhalten wird. Verlangt wird ein weisser Salmiak, was sich besonders auf eine schon augenfällige Verunreinigung durch Eisen bezieht.

1) Die wässrige Lösung (1 = 20) sei neutral (saure Reaktion könnte von freier Salzsäure herrühren), und darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung oder Fällung = Kupfer, Blei, von den benutzten Gefässen herrührend), noch durch Baryumnitratlösung (weisse Trübung, von Baryumsulfat herrührend, würde Schwefelsäure anzeigen), noch durch Ammoniumoxalat (weisse Trübung = Calciumoxalat) oder verdünnte Schwefelsäure (weisse Trübung = Bleisulfat) verändert werden, noch nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Eisenchloridlösung geröthet werden. Eine Rothfärbung würde durch Rhodanammonium bedingt werden, welches, wie schon erwähnt, im Ammoniakwasser enthalten ist.

2) 20 ccm der gleichen wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. Nach dieser Fassung wären Spuren von Eisen, welche nur eine schwach bläuliche Färbung verursachen, zugelassen. Es empfiehlt sich indessen, stets nur möglichst eisenfreien Salmiak einzukaufen.

3) 1 g Salmiak, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, muss einen weissen, bei höherer Wärme flüchtigen Rückstand geben. Die zweckmässig in einem kleinen Porzellanschälchen auszuführende Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an theerartigen Bestandtheilen, von denen z. B. Anilinsalze und die meisten anderen in Frage kommenden Substanzen der aromatischen Reihe (Basen) beim Eindampfen mit Salpetersäure braune bezw. schwarze Zersetzungsprodukte geben würden. Dass der weisse Abdampfungsrückstand bei stärkerem Erhitzen sich völlig verflüchtigen muss, ist nach dem Vorhergesagten selbstverständlich. Ein feuerbeständiger Rückstand würde aus unorganischen Salzen (Natrium- oder Calciumsalzen) bestehen können und würde, zunächst durch Flammenreaktionen, näher zu untersuchen sein.

**Aufbewahrung.** Da reiner Salmiak weder stark wirkend, noch hygroskopisch ist, so kann derselbe, je nach der Grösse der Vorräthe, in Gefässen aus Glas oder Steinzeug, ferner in Kästen oder Tonnen aus Holz aufbewahrt werden.

Es ist wiederholt bemerkt worden, dass ursprünglich farbloser Salmiak im Verlaufe der Aufbewahrung eine rothe Färbung annimmt. Als die Ursache dieser Färbung ist in konkreten Fällen von Bernbeck (Pharm. Ztg. 1886, 231) das Ueberhandnehmen von „*Oidium aurantiacum*“ erkannt worden. Ein scharfes Trocknen dieser meist feuchten Präparate genügt, um den Pilz abzutöden. Uebrigens gab so verunreinigter Salmiak farblose Lösungen, wodurch er sich von den durch Theerfarbstoffe gelegentlich einmal verunreinigten Präparaten unterschied.

**Wirkung und Anwendung.** Salmiak wirkt örtlich auf Schleimhäute reizend. Grosse Gaben, innerlich gereicht, sind giftig und tödten unter Konvulsionen. Kleinere Gaben, längere Zeit hindurch gegeben, wirken sekretionsbefördernd, doch wird auf die Dauer der Appetit gestört.

Man wendet Salmiak äusserlich meist nur noch in Form von Inhalationen, gelegentlich auch noch in Form von Umschlägen als entzündungswidriges Mittel an. Innerlich in Gaben von 0,2–0,5 g hauptsächlich als ein den Auswurf beförderndes Mittel (Expektorans), wenn kein oder nur schwaches Fieber vorhanden ist.

In der Volksmedizin spielt der Salmiak zur Bereitung der sog. Soldatenmixture, Mixture solvens, eine grosse Rolle, doch ist die heute beliebteste Form diejenige der Salmiaktabletten.

Die Technik gebraucht den Salmiak in der Färberei, Galvanoplastik, zur Herstellung des Eisenkittes, die harten Stücke zum Löthen, das Pulver zum Verzinnen. Bei den letzteren Arbeiten wirkt der Salmiak in der Weise, dass er in der Glühhitze die Metalloxyde in flüchtige oder doch schmelzbare Chloride verwandelt und so eine blanke, metallische Oberfläche schafft. Seine vielfache Anwendung bei chemischen Arbeiten ist bekannt.

## Ammonium chloratum ferratum.

**Eisensalmiak.** Ammonium muriaticum martiatum s. ferruginosum. Ferri-ammonio-chloridum. Flores Salis ammoniaci (armoniaci) martiales. Flores martiales. Fer ammoniacal. Muriate de fer ammoniacal. Fleurs ammoniacales martiales. Ammonio-chloride of iron.

Mittelfein gepulvertes Ammoniumchlorid, 32 Th., werden in einer Porzellanschale mit 9 Th. Eisenchloridlösung gemischt und unter fortwährendem Umrühren im Dampfbade zur Trockne verdampft. Rothgelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, in 100 Th. ungefähr 2,5 Th. Eisen enthaltend.

10 ccm einer wässrigen Lösung, welche in 100 ccm 5,6 g Eisensalmiak enthält, werden nach Zusatz von 3 ccm Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt und, nahezu erkaltet, mit 0,3 g Kaliumjodid versetzt, und hierauf  $\frac{1}{2}$  Stunde bei einer  $40^{\circ}$  nicht übersteigenden Wärme in einem geschlossenen Gefässe zur Seite gestellt; es müssen alsdann 2,5 bis 2,7 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Schon im 15. Jahrhundert wird der Eisensalmiak von Basilius Valentinus als Arzneimittel erwähnt. Die älteren Chemiker erzeugten ihn durch Sublimation einer Mischung von Salmiak mit Eisenfeile, später mit Eisenoxyd. Hierbei entwich Ammoniak und Wasser, und Salmiak mit Eisenchlorid sublimirten je nach dem Grade der Erhitzung in verschiedenen Verhältnissen. Die oberhalb sitzenden Sublimatkrystalle von zarterem Baue wurden als *Flores salis Armoniaci martiales* reservirt, die unterhalb sitzenden Krystalle liess man an der Luft zerfliessen. Durch das im Anfange dieses Jahrhunderts eingeführte Verfahren, den Eisensalmiak aus seiner Auflösung durch Krystallisation herzustellen, erhielt man gleichfalls ein Präparat von verschiedenem Eisengehalte, indem ein sehr grosser Theil des Eisenchlorids in der Mutterlauge zurückblieb und die zuerst anschliessenden Krystalle weit eisenärmer waren, als die späteren. Das von dem Arzneibuche aus der Pharm. Germ. II. herübergenommene Verfahren, die Mischung von Salmiak und Eisenchloridlösung durch Abdampfen einzutrocknen, giebt ein in seiner Zusammensetzung konstantes Präparat.

**Darstellung.** Dieselbe bietet keine Schwierigkeit, nur verwende man den Salmiak in Form eines feinen Pulvers und dampfe bei keiner stärkeren Hitze als der des Wasserbades ab, denn schon bei einigen Graden über dieser Temperatur verdampft Salzsäure, wodurch ein Theil des Eisenchlorids in unlösliches basisches Eisenchlorid übergeht. Weil die Lösung des Salmiaks ausblüht, indem die sich abscheidenden Krystalle an der Wand der Schale aufsteigen, selbst über den Rand der Gefässe steigen, und ferner, um die Abscheidung von eisenarmen Salmiakkryställchen zu verhüten, ist das Abdampfen der Salzlösung unter beständigem Umrühren vorzunehmen. Metallene Geräthschaften müssen hierbei sorgsam vermieden werden, auch auffallender Sonnenschein, grelles Tageslicht sind, um die Bildung von Ferrochlorid zu verhüten, abzuhalten. Das völlig trockene, noch warme Salz wird in einem erwärmten Mörser von Porzellan schnell zerrieben und warm in seine Aufbewahrungsgefässe gebracht. Da der Eisensalmiak nur in kleinen Mengen in der Pharmacie gebraucht wird, bereite man ihn selbst.

**Eigenschaften.** Der Eisensalmiak bildet ein hygroskopisches, krystallinisches, orangegelbes oder pomeranzengelbes Salzpulver von scharfem, herbem, nicht säuerlichem Geschmacke, welches in 3 Th. kaltem und 1 Th. heissem Wasser klar und ohne Rückstand löslich ist. Die Lösung reagiert sauer. Dem Tageslicht ausgesetzt, verändert er sich, indem er blässere Färbung annimmt und ein Theil des Ferrichlorids in Ferrochlorid übergeht. Beim Uebergiessen des



Eisensalmiaks mit Aetzalkaliflüssigkeit wird Ammongas entwickelt und roth-braunes Ferrihydroxyd abgeschieden.

Der Eisensalmiak scheint keine chemische Verbindung zu sein, weil er sich in Krystallen von ungemein verschiedenem Ferrichloridgehalte aus seinen Auflösungen ausscheidet. Bei Verdunstung einer concentrirten Lösung über Schwefelsäure hat Fritsche ein Salz erhalten, welches der Formel



entsprach.

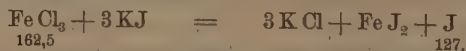
Der Eisensalmiak enthält circa 2,5 Proc. Eisen oder 7,25 Proc. Ferrichlorid. Da die Ausbeute 35 Th. beträgt, so ist der Eisengehalt von 2,5 Proc. als der Mindestgehalt aufzufassen. Aus dieser Ausbeute ergibt sich, dass das Eisenchlorid als wasserfreies Salz,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , im Eisensalmiak vorhanden ist.

**Aufbewahrung.** Der Eisensalmiak wird in nicht zu grossen Flaschen, die gut und dicht mit Korkstopfen verschlossen werden, vor Tageslicht geschützt aufbewahrt, da durch den Einfluss des Sonnenlichtes Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid erfolgt:

**Prüfung.** Bleibt beim Auflösen des Eisensalmiaks in 3 bis 4 Theilen Wasser ein rostfarbener Rückstand, so rührt dieser von basischem Ferrichlorid Ferrihydroxyd her, entstanden in Folge einer zu starken Erwärmung beim Eintrocknen des Salzes. Wird aus der Lösung das Eisen durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit gefällt, so darf im Filtrat Schwefelwasserstoff weder eine Trübung noch Färbung erzeugen. Eine dunkle Trübung würde Kupfer, eine weisse Zink anzeigen. Bei Gegenwart von Schwefelsäure würde Chlorbaryumlösung in der Eisensalmiaklösung eine Trübung hervorbringen. Ein Gehalt an freier Chlorwasserstoffsäure ist durch die weissen Nebel zu erkennen, welche sich um einen darübergehaltenen, mit Aetzammonflüssigkeit befeuchteten Glasstab bilden. Entsteht auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumferricyanidlösung zur wässrigen Lösung des Eisensalmiaks sofort eine blaue oder blau-grünliche Trübung, so enthält er Ferrochlorid. Spuren desselben müssen für unvermeidlich erachtet werden.

Die von dem Arzneibuche geforderte Gehaltsbestimmung wird wie folgt ausgeführt: Man trocknet zunächst etwa 10 g Eisensalmiak 1 Stunde lang bei 90° C., oder 1–2 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure, wägt alsdann 5,6 g des trockenen Präparates ab, bringt diese Menge in ein 100 ccm-Kölbchen, löst sie in wenig Wasser auf und füllt zu 100 ccm auf. Von dieser Lösung bringt man 10 ccm in ein Erlenmeyersches Kölbchen, fügt 3 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt diese Mischung einige Augenblicke bis zum Sieden. Wenn die Flüssigkeit bis auf Blutwärme erkaltet ist, so giesst man sie in eine etwa 100–150 ccm fassende Flasche mit sehr gut eingeriebenem Glasstöpsel, spült das Kölbchen mehrmals mit Hülfe der Spritzflasche mit destillirtem Wasser nach, fügt alsdann zu dem Inhalt der Flasche 0,3 g Kaliumjodid, verschliesst sofort mit dem Glasstopfen, welchen man durch eine Bindfadenschlinge fixirt und setzt alsdann die Flasche in ein grösseres flaches Gefäss, welches Wasser von 40° C. enthält. Nachdem sie dort  $\frac{1}{2}$  Stunde verweilt, lässt man sie in einem Gefässe mit kaltem Wasser abkühlen, lüftet den Stöpsel und spritzt diesen, sowie den Flaschenhals mit destillirtem Wasser ab. Hierauf lässt man zu der durch ausgeschiedenes Jod bräunlich gefärbten Flüssigkeit so viel  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zufließen, dass die Jodlösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Wenn dies der Fall ist, setzt man etwa 1 ccm Stärkelösung hinzu und titirt die durch Bildung von Jodstärke blau gefärbte Flüssigkeit mit Natriumthiosulfat bis zum Eintritt der Farblosigkeit. Die Vorgänge bei dieser Bestimmung lassen sich wie folgt darstellen:

In der durch Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt sich das Eisenchlorid mit dem Kaliumjodid in folgender Weise um:



Daraus folgt, dass für jedes ausgeschiedene Atom Jod (127 Gew.-Th.) 1 Mol. (162,5 Gew.-Th.) Eisenchlorid oder 1 Atom Fe (56 Gew.-Th.) in Rechnung zu stellen sind.

Andererseits erfolgt die Umsetzung zwischen Jod und Natriumthiosulfat nach der Gleichung:



Daraus ergibt sich, dass 248 Gew.-Th. Natriumthiosulfat = 127 Gew.-Th. Jod zu binden vermögen. — Da nun im Liter der Natriumthiosulfatlösung = 24,8 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  enthalten sind, so enthält 1 ccm dieser Lösung = 0,0248 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  und 1 ccm Natriumthiosulfatlösung wird demnach 0,0127 g Jod und diese Menge ihrerseits 0,0056 g metallischem Eisen anzeigen.

Den verbrauchten 2,5 ccm der Natriumthiosulfatlösung entspricht daher =  $2,5 \times 0,0056 = 0,014$  g Fe.

Der Menge von 2,7 ccm entspricht  $2,7 \times 0,0056 = 0,01512$  Fe.

Da beide Gewichtsmengen in 0,56 g Eisensalmiak enthalten sein sollen, so sind folgende Gleichungen aufzustellen:

$$\begin{array}{ll} 1. \quad 0,56 : 0,014 = 100 : x & x = 2,5 \text{ Proc. Fe.} \\ 2. \quad 0,56 : 0,01512 = 100 : x & x = 2,7 \text{ Proc. Fe.} \end{array}$$

Mit anderen Worten, die verbrauchte Anzahl von ccm der Natriumthiosulfatlösung giebt direkt die Procente an metallischem Eisen an.

**Anwendung.** Der Eisensalmiak vereinigt in sich die auswurfbefördernde Eigenschaft des Salmiaks und die des Eisens, ohne Stuhlverstopfung zu erzeugen. Er wird zu 0,1 bis 0,6 g bei Chlorose und gleichzeitiger geringer oder zu starker Absonderung der Schleimhäute, bei Bronchitis, skrophulösen Leiden, chronischen Leber- und Milzanschwellungen, Wassersucht, Rhachitis, Diabetes etc. gegeben.

Der Verkauf des Eisensalmiaks ist nur den Apotheken gestattet.

## Amygdalae amarae.

**Bittere Mandeln.** Semen amygdali amarum. Amandes amères. Bitter almonds.

Die Samen von *Prunus Amygdalus*. Sie sind unsymmetrisch eiförmig, abgeplattet, ungefähr 2 cm lang, bis 1,2 cm breit, spitz genabelt, am entgegengesetzten stumpf gerundeten Ende bis 1 cm dick, von einer braunen, schilferigen, längsstreifigen Haut bedeckt. Die letztere lässt sich nach dem Einweichen in Wasser von den rein weissen Kotyledonen leicht abziehen. Die Kotyledonen müssen stark bitter, nicht ranzig schmecken.

**Geschichtliches.** Sie waren den Alten wohl bekannt. Dioskorides (78 n. Chr.) erwähnt, dass sie Thieren ein Gift seien. Plinius führt ihre arzneiliche Verwendung an. Ihre Bestandtheile studirte zuerst Bohm (1802), der im Destillat Blausäure und ein ätherisches Oel erkannte. Robiquet und Boutron-Charlard (1830) schieden das Amygdalin aus ihnen ab, und Liebig und Woehler erklärten die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin.

**Abstammung.** Die bitteren Mandeln sind die Samen einer wenig verschiedenen Form des Mandelbaumes (*Prunus Amygdalus* Baill., var. *amara* D. C., syn. *Amygdalus communis*, var. *amara* L.), die sich ausser durch den bittersen Geschmack der Samen durch oft lebhafter roth gefärbte Blüten, drüsenlose Blattstiele und durch einen Griffel, der nicht länger ist als die Staubfäden des inneren Kreises, charakterisirt. Vielleicht ist der bittere Baum die Urform und der Baum mit süssen Samen aus ihr durch Kultur entstanden (Fig. 56). Der Mandelbaum ist wahrscheinlich ursprünglich heimisch in Vorderasien, jetzt

kultiviert man ihn im ganzen Mittelmeergebiet, in Mitteleuropa, im Süden Englands und auch Skandinaviens.

**Handelswaare.** In den Handel gelangen bittere Mandeln aus Nordafrika (berberische), Südfrankreich, Canaren (Teneriffasorte). Besonders geschätzt ist die erstgenannte, aus verhältnissmässig kleinen Samen bestehende Sorte. Ferner liefert Sicilien bittere Mandeln, die besonders gross sind.

Die im Preise billigeren, unter dem Namen „Pflsichkerne“ aus Südrussland und Ungarn in den Handel gelangenden mandelartigen Samen stammen von *Prunus nana* Jess. und *Prunus Persica* Jess. Sie dienen zur Herstellung einer minderwerthigen Sorte von Mandelöl und von Bittermandelwasser.

Man überzeuge sich durch Schmecken einzelner Stücke, dass den bitteren Mandeln nicht zu viele süsse beigemischt sind, und ferner, dass sie von zerbrochenen und zerfressenen Samen frei sind.

**Beschreibung.** Die Steinfrucht des Mandelbaumes ist eiförmig, etwas zusammengedrückt, circa 4 cm lang,  $2\frac{1}{2}$  cm breit, mit ursprünglich fleischiger, grüner, später lederiger, brauner, sammethaariger Schale. Bei der Reife reisst diese Schale auf und entlässt den Samen. Derselbe ist in eine hellbraune, grubig punktirte Steinschale eingeschlossen. Es kommt selten vor, dass eine Steinschale 2 Samen umschliesst.



Fig. 56. *Prunus Amygdalus* Baillon. 1. Blühender Zweig. 2. Zweig mit Frucht. 3. Frucht mit geöffneter Fruchtschale. 4. Same n. Entfernung der Steinschale. 5. Blüthe im Längsschnitt. 6. Same i. Längsschnitt (nach Karsten).

Die Samen sind eiförmig, spitz, etwas abgeplattet, von lebhaft brauner Farbe, durch Gefässbündel und geringes Eintrocknen etwas längsrunzlig. Seitlich unter der Spitze ist auf der einen Kante das wenig deutliche Hilum, von dem die Raphe bis in die Nähe des stumpfen Endes des Samens läuft und hier in die grosse dunkelgefärbte Chalaza mündet, von der aus sich die Gefässbündel verbreiten. Auf dem Querschnitt sieht man innerhalb der dünnen Samenschale an manchen Stellen ein unbedeutendes Endosperm, welches den aus 2 dicken Kotyledonen und der kurzen Radicula bestehenden Keimling umschliesst. (Fig. 56 u. 57.)

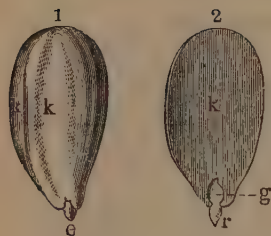


Fig. 57. 1. Same nach Entfernung der Samenschale. 2. Same längs durchgeschnitten. k Kotyledonen. r Radicula. g Plumula.



Fig. 58. Gewebe der Mandel. 160mal vergr. E Endosperm. ep Epithel der Samenhaut. a braune Zellen der Samenschale, die das schillerige Aussehen der Mandel bedingen. K braune Zellen der unter a gelegenen Schichten. C Gewebe der Kotyledonen, bei \* netzartig verdickt. Ca Oberhaut der Kotyledonen sp. Spiralgefässe (nach Möller).

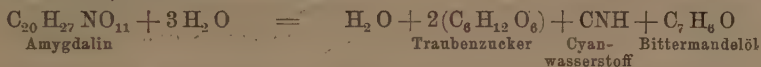


Die äussere Schicht der Samenschale (Fig. 58) besteht aus grossen, porösen, tonnen- oder flaschenförmigen Zellen, deren Wände verholzt sind. Diese Zellen lösen sich leicht ab und bedingen die schilferige Beschaffenheit der Oberfläche des Samens. (Wenn es sich darum handelt, Mandeln, natürlich ungeschälte, in einem Gemenge nachzuweisen, so dürfte auf diese Zellen vorzugsweise zu fahnden sein.) Die Samenschale enthält viel Gerbstoff. Das übrige Gewebe der Samenschale besteht aus dünnwandigen, zusammengefallenen Zellen, in denen die Gefässbündel verlaufen. Endosperm und Kotyledonen bestehen aus dünnwandigen, zuweilen netzartig verdickten Zellen. Als Inhalt lässt sich in ihnen fettes Oel und Aleuron nachweisen. Jedes Aleuronkorn enthält ein grosses Globoid. Die Mandeln enthalten keine Stärke, und es ist dieses Merkmal bei Untersuchung von Mandelkleie zu beachten.

**Bestandtheile.** Sie enthalten 36–50 Proc. fettes Oel, welches nach Hager mit dem der süssen Mandeln nicht völlig identisch ist, wogegen flüchtiger diesen Unterschied als durch eine bei der Darstellung vorgekommene Verunreinigung mit ätherischem Oel verursacht erklärt. Ferner enthalten sie 25 bis 35 Proc. Proteinsubstanzen, 2–3 Proc. gummiähnliche Substanz, ca. 5 Proc. Traubenzucker, 9–12 Proc. Wasser, 1,75–3,3 Proc. Amygdalin (Hager).

(Bette fand in kleinen Samen 2,2 Proc., in grossen 3 Proc. Amygdalin.)

Zerreibt man die bittern Mandeln mit Wasser, so enthält die Kolatur Cyanwasserstoff, da das Amygdalin beim Behandeln mit Wasser unter Einwirkung des ebenfalls in den Mandeln enthaltenen Emulsins in Bittermandelöl (Benzaldehyd), Cyanwasserstoff und Traubenzucker zerfällt (s. Aqua Amygdalarum amararum):



**Anwendung.** Nach Abpressung des fetten Oeles dienen sie zur Darstellung der Aqua Amygdalarum amararum, ferner zuweilen als geringer Zusatz zu Emulsionen von süssen Mandeln, endlich bilden sie einen Bestandtheil vieler kosmetischen Pulver. Ihre Wirkung ist im Wesentlichen der der Aqua Amygdalarum amararum analog.

**Aufbewahrung.** Man entfernt zerbrochene und von Insekten zerfressene Stücke, die immer ranzig sind, siebt etwaigen Staub ab und bewahrt sie in hölzernen Gefässen an einem trocknen Orte (Materialkammer) auf.

## Amygdalae dulces.

**Süsse Mandeln.** Semen Amygdali dulce. Amandes douces. Sweet almonds.

Die Samen von *Prunus Amygdalus*. Sie sind unsymmetrisch eiförmig, abgeplattet, ungefähr 2,25 cm lang, bis 1,5 cm breit, spitz genabelt, am entgegengesetzten stumpf gerundeten Ende bis über 1 cm dick, von einer braunen, schilferigen, längsstreifigen Haut bedeckt. Die letztere lässt sich nach dem Einweichen in Wasser leicht von den rein weissen Kotyledonen abziehen. Die Kotyledonen müssen milde ölig, nicht ranzig, zugleich etwas süss und schleimig schmecken.

**Geschichte.** Die Mandeln werden bereits im alten Testament (I. Mosis 43, IV 17,8) erwähnt, bei den Römern erwähnt sie Cato im 2. Jahrh. v. Chr. als Avellanac graecae, ihrer medizinischen Verwendung wird von Theophrast (350 v. Chr.) und Hippokrates (320 v. Chr.) gedacht. 716 n. Chr. bezog das Kloster Corbie bei Amiens Zoll von eingeführten Mandeln und 812 ordnete Karl d. Gr. an, dass Mandelbäume, Amandalarü, in seinen Krongütern angepflanzt würden.

**Abstammung.** Die süßen Mandeln sind die Samen des Mandelbaumes *Prunus Amygdalus* Baillon. syn. *Amygdalus communis* L. var. *β dulcis* D. C.

**Handelswaare.** Man unterscheidet mehrere Handelssorten. Als beste schätzt man die bis 4 cm langen Malaga- oder Jordan-Mandeln, durch besonders längliche Form ausgezeichnet, dann etwa gleichwerthig die Valencer-, Alicante- und aus Italien die Florenz-Mandeln, sowie die Commun- und Pugliser Mandeln. Weniger geschätzt sind die kleinen, unansehnlichen nordafrikanischen „barbarischen“ Mandeln. Ausserdem produciren Sicilien (Avola), Griechenland (Aegina und Chios), Portugal, Majorca.

Die sogenannten chinesischen Mandeln sind die essbaren Kerne einer Aprikose. Die als Näscherei beliebten Krach- oder Knackmandeln bilden eine besondere Form, insofern ihre Steinschale dünn, körnigrauh, zerreiblich und nach innen lederartig zähe ist. Diese Schalen enthalten Gerbstoff, Weinsäure und Rohrzucker mit wenig Traubenzucker.

**Beschreibung** wie bei *Amygdalae amarae*.

**Bestandtheile.** 100 Th. enthalten nach Hager 6–8 Proc. Feuchtigkeit, 6 Proc. Samenschale, 43–56 Proc. fettes Oel, 3 Proc. gummiartigen Stoff, 6 Proc. Zucker (nach Flückiger Traubenzucker, nach Pelouze 10 Proc. Rohrzucker), 20–25 Proc. Proteinkörper (Emulsin, Legumin), wenig Asparagin, 3–5 Proc. Asche (nach Fleury 3,05 Proc. meist Phosphate). Spez. Gewicht 1,024–1,065.

Beim Zerreiben der Mandeln mit Wasser entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit, Emulsion, die beim Stehen an der Oberfläche einen das fette Oel enthaltenden Rahm absetzt. Die Emulsion wird durch Säuren, Weingeist, Wärme etc. koagulirt. Das Coagulum enthält die Proteinkörper, zum Theil Oel mechanisch einschliessend, die wässrige Flüssigkeit Gummi, Zucker, Extraktivstoff. Durch Gährung verdorbene Emulsion enthält Essigsäure und Milchsäure.

**Aufbewahrung.** Die von zerfressenen und zerbrochenen Stücken durch Auslesen befreite Waare wird durch Abschlagen in einem feinen Speziessiebe von dem Staube befreit und in hölzernen Kästen an einem trockenen Orte aufbewahrt. Man sehe sich vor, dass den süßen Mandeln nicht zu viel bittere beigemischt sind, was man durch Kosten von Stichproben und an der durchschnittlich geringeren Grösse der bitteren erkennt.

**Anwendung.** Sie dienen zur Herstellung der *Emulsio Amygdalarum*, des *Sirupus Amygdalarum*, ferner zur Gewinnung von fettem Oele. Vor der Verwendung in der Rezeptur sind sie mindestens mit Wasser sauber abzuwaschen, am besten entfernt man die Samenschale nach Einweichen in Wasser gänzlich. Das letztere ist unbedingt erforderlich, wenn die Mandeln in Substanz Bestandtheil einer Arzneimischung werden. — Ferner finden sie vielfache Anwendung zu Konfituren etc. und bilden, gepulvert und meist vorher vom fetten Oel befreit, einen Bestandtheil zahlreicher kosmetischer Mittel.

## Amylenum hydratum.

**Amylenhydrat.** Dimethyl-äthylkarbinol. Tertiärer Amylalkohol. Amylène Hydrate.

Klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherisch-gewürzhaftem Geruche und brennendem Geschmacke, in 8 Theilen Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Oelen klar mischbar, bei 99 bis 103° siedend. Spez. Gew. 0,815 bis 0,820.

20 ccm der wässerigen Lösung (1 = 20) dürfen nach Zusatz von 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung dieselbe innerhalb 10 Minuten nicht

entfärben. Wird die wässrige Lösung (1 = 20) mit Silbernitratlösung, welche zuvor mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt ist, 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, so darf sie auf diese nicht reducirend wirken.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 4,0 g. Grösste Tagesgabe 8,0 g.

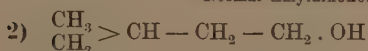
**Geschichtliches.** Das Amylenhydrat wurde zuerst von Wurtz, später von Berthelot und Popow dargestellt, als tertiärer Alkohol aber erst von Flavitzky und Osipoff (1875) erkannt. Eine ergiebige Darstellungsmethode, welche beiläufig der heutigen fabrikmässigen Darstellung dieser Verbindung zu Grunde gelegt ist, lehrte dann Wysznegradsky 1876. In den Arzneischatz wurde es 1887 durch v. Mering eingeführt.

**Chemie.** Von Alkoholen, welche zur Gruppe der „Grenzalkohole“ oder „gesättigten Alkohole“  $C_n H_{2n+2} O$  gehören, sind theoretisch nicht weniger als acht der Formel  $C_5 H_{12} O$  entsprechende möglich und sämtlich zur Zeit thatsächlich dargestellt und beschrieben. Man fasst dieselben mit dem Namen der „Amylalkohole“ zusammen und unterscheidet nachfolgende Modifikationen:

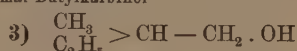
Primäre.



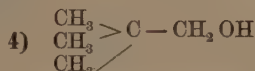
Normal-Amylalkohol oder Normal-Butylkarbinol



Isomylalkohol, Gährungsamylalkohol,  
Isobutylkarbinol



Methyl-Aethylkarbin-Karbinol

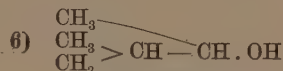


Trimethyl-Aethylalkohol.

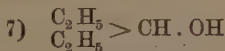
Sekundäre.



Methyl-normalpropylkarbinol

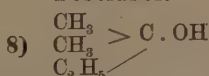


Methyl-isopropylkarbinol



Diäthylkarbinol.

Tertiärer.



Dimethyl-Aethylkarbinol oder tertiärer Amylalkohol.

Von diesen Amylalkoholen ist der unter No. 2 aufgeführte Isobutylkarbinol seit langer Zeit bekannt und findet, da er in grossen Mengen in den bei der Reinigung des gewöhnlichen Alkohols abfallenden „Fuselölen“ enthalten ist, eine ziemlich ausgedehnte Verwendung.

Der tertiäre Amylalkohol, gewöhnlich Amylenhydrat genannt (No. 8), ist in neuerer Zeit durch v. Mering als Hypnoticum empfohlen worden; von ihm soll im Nachstehenden die Rede sein.

**Darstellung.** In einen dickwandigen Glaseylinder mit eingeschlifffenem Stöpsel von etwas mehr als 1 l Inhalt werden 600 ccm Schwefelsäure (aus 1 Vol.  $H_2 SO_4$  und 1 Vol.  $H_2 O$  gemischt) und 300 ccm Amylen<sup>1)</sup> gegossen. Der Cylinder wird geschlossen,

<sup>1)</sup> Es giebt 5 Amylene  $C_5 H_{10}$ ; von diesen ist am bekanntesten das Trimethyläthylen  $(CH_3)_2 C = CH (CH_3)$ , welches durch Erhitzen von Gährungsamylalkohol mit Chlorzink gewonnen wird  $C_5 H_{12} O = H_2 O + C_5 H_{10}$ . Da der Gährungsamylalkohol als Isobutylkarbinol aufzufassen ist, so muss bei dem Uebergang in Amylen neben der Wasserabspaltung zugleich eine molekulare Verschiebung vor sich gehen. Das reine Amylen siedet bei etwa  $37^\circ C$ ; zu der obigen Reaktion aber benutzt man die zwischen  $25$  und  $42^\circ$  siedenden Antheile des käuflichen Amylens.

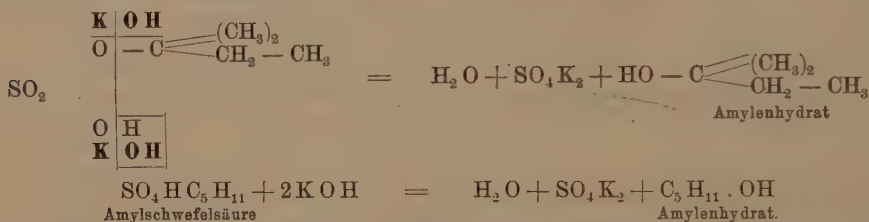


horizontal in eine kräftige Kältemischung gebracht und geschüttelt. Nach ungefähr 30 Minuten ist etwa die Hälfte des Amylens als Amylenschwefelsäure in Lösung gegangen. Man trennt die letztere von dem nicht gelösten Kohlenwasserstoff (Amylen) und giesst die Säurelösung in ihr doppeltes Volumen Wasser, welches, um Erwärmung zu vermeiden, mit Eis vermischt ist. Nach einiger Zeit der Ruhe filtrirt man die Lösung zur Beseitigung der letzten Kohlenwasserstoffreste durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter, neutralisirt sie darauf mit Kalkmilch oder Natronlauge und unterwirft sie der Destillation. Dabei geht zu Anfang wesentlich Amylenhydrat und nur wenig Wasser über. Das Destillat wird durch Eintragen von frisch gegläuteter Potasche entwässert und darauf fraktionirt, wobei nur die zwischen 100 und 102,5° übergehenden Antheile aufgefangen werden.

Der chemische Vorgang ist leicht verständlich: Der zur Aethylenreihe gehörige, ungesättigte Kohlenwasserstoff Amylen addirt sich zur Schwefelsäure unter Bildung von Amylschwefelsäure:



Die letztere zerfällt bei der Destillation mit wässrigen Alkalien in schwefelsaures Alkali und in Amylenhydrat



Der Name „Amylenhydrat“ wurde diesem Alkohol gegeben, weil derselbe, wie aus seiner Darstellung ersichtlich ist, als das Hydrat des Amylens angesehen werden kann.  $\text{C}_5\text{H}_{10} = \text{Amylen}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} = \text{Amylenhydrat}$ .

**Eigenschaften.** Das Amylenhydrat bildet eine wasserklare, ölige, flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, der zugleich an Kampher, Pfefferminzöl und Paraldehyd erinnert. Sein spez. Gewicht ist bei 0° = 0,828, bei +12° C. = 0,812; das Arzneibuch hat das spez. Gewicht bei 15° auf 0,815 bis 0,820 festgesetzt. In reinem Zustande siedet das Amylenhydrat bei +102,5°; da jedoch schon ein sehr geringer Wassergehalt des Präparates den Siedepunkt um mehrere Grade herunderdrückt, so lässt das Arzneibuch das Sieden zwischen 99–103° schwanken. Durch Abkühlen in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis erstarrt es bei –12,5° C. zu langen, nadelförmigen Krystallen, welche bei –12° C. schmelzen. Es löst sich in etwa 8 Th. Wasser von 15° C.; beim Erwärmen trübt sich die gesättigte wässrige Lösung. Mit Alkohol, Aether und Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Oelen ist es in jedem Verhältniss mischbar.

Als tertiärer Alkohol giebt das Amylenhydrat bei der Oxydation weder einen Aldehyd oder eine Säure, noch ein Keton von gleichem Kohlenstoffgehalt. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure aber zerfällt es in Essigsäure und Aceton.

**Prüfung.** Die Identität des Präparates ergiebt sich aus dessen charakteristischem Geruche in Verbindung mit den nachstehenden, seine Reinheit feststellenden Reaktionen. — 1) Das Präparat muss bei –12,5° C. zu Krystallen erstarren, die bei –12° C. schmelzen. — 2) Es muss in seiner ganzen Menge bei nicht über 103–104° C. überdestilliren. — Der Siedepunkt des reinen Präparates liegt bei +102,5°; die Beobachtung eines wesentlich höheren Siedepunktes würde das Präparat der Verunreinigung mit dem bei 131° C. siedenden giftigen Gährungsamylalkohol verdächtig machen. Ein niedrigerer Siede-

punkt dagegen würde es nahe legen, dass das Präparat Wasser enthält. Das letztere dürfte die Regel bilden, da das Amylenhydrat sehr hygroskopisch ist, also leicht Feuchtigkeit anzieht und von den letzten Spuren Wasser schwer zu befreien ist. Einen geringen Wassergehalt lässt das Arzneibuch zu. — 3) Das spez. Gewicht betrage bei 15° C. 0,815—0,820. — 4) 1 g Amylenhydrat muss sich in 8 g Wasser von 15° C. klar auflösen. (Kohlenwasserstoffe würden ungelöst bleiben.) Die so erzeugte Lösung darf empfindliches blaues Lackmuspapier nicht röthen (Schwefelsäure). — 5) 1 g Amylenhydrat werde in 20 g Wasser gelöst und mit 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt; es darf innerhalb 10 Minuten Entfärbung nicht eintreten, andernfalls könnten Aethylalkohol oder Gährungs-Amylalkohol (oder deren Aldehyde) zugegen sein, welche beide Kaliumpermanganat schon in der Kälte reduciren, während das Amylenhydrat als tertiärer Alkohol unter diesen Bedingungen einer Oxydation nicht unterliegt.

Man fügt zu etwa 10 Tropfen Silbernitratlösung so viel Ammoniakflüssigkeit hinzu, dass der ursprünglich entstandene dunkle Niederschlag wieder in Lösung geht. Diese schwach ammoniakalische Silbernitratlösung fügt man zu 10 cem Amylenhydratlösung (1 = 20) und setzt das Probirglas in ein Becherglas mit siedendem Wasser. Es darf auch nach 10 Minuten eine Reduktion des Silbernitrates, welche sich entweder durch Dunkelfärbung oder Spiegelbildung zu erkennen geben würde, nicht auftreten, andernfalls enthielte das Amylenhydrat Aldehyde (Aethylaldehyd, Valeraldehyd).

**Aufbewahrung.** In nicht zu grossen Flaschen vorsichtig, vor Licht geschützt. Wegen der hygroskopischen Eigenschaften des Amylenhydrates empfiehlt es sich, als Verschluss grösserer Vorräthe gute Korkstopfen zu wählen. Ist durch Wasseranziehung der Siedepunkt des Vorrathes erniedrigt und das spez. Gewicht erhöht, so kann man dem dadurch abhelfen, dass man das Amylenhydrat mit scharf geglühtem Kaliumkarbonat 24 Stunden lang digerirt und sodann rektificirt.

**Anwendung.** Das Amylenhydrat wurde 1887 durch v. Mering als sicheres Hypnoticum empfohlen. Bezüglich der Intensität seiner Wirkung soll es die Mitte zwischen Chloralhydrat und Paraldehyd einnehmen. 2 g Amylenhydrat sollen die gleiche Wirkung besitzen wie 1 g Chloralhydrat oder 3 g Paraldehyd. — Als besondere Vorzüge des Präparates werden gerühmt, dass es in hypnotischer Dosis die Athmung und die Herzthätigkeit nicht wesentlich beeinflusst. In mittleren Dosen erstreckt sich seine Wirkung vorzugsweise auf das Grosshirn, in grösseren auf das Rückenmark und die Medulla oblongata; die Reflexe verschwinden, die Athmung sistirt, zuletzt erfolgt Herzstillstand. — v. Mering empfiehlt das Mittel besonders in Fällen von nervöser Schlaflosigkeit, in Fällen, wo andere Hypnotica contraindicirt sind (Herzfehler), bei Anämischen, Phthisikern und Rekonvalescenten in Dosen von 3—5 g. Bei Kindern, die an Keuchhusten litten, ist es in Gaben zu 0,2 g mit gutem Erfolge angewendet. — Bei der Dispensation des Mittels ist die Schwerlöslichkeit des Präparates zu beachten und so viel Wasser zu verordnen, dass vollständige Lösung eintritt, anderen Falls liegt die Gefahr nahe, dass der Patient mit den letzten Resten der Arznei zu viel Amylenhydrat auf einmal erhält, wodurch thatsächlich schon Intoxikationen vorgekommen sind.

Es empfiehlt sich, den Arzt event. auf diese Möglichkeit aufmerksam zu machen.

Amylenhydrat ist dem Verkaufe durch die Drogisten als auch dem Handverkaufe der Apotheken entzogen. Arzneien, welche Amylenhydrat enthalten, dürfen ohne erneutes ärztliches Rezept nur dann wiederholt abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Amylenhydrates nicht mehr als 4 g beträgt.

## Amylium nitrosum.

**Amylnitrit.** Salpetrigsäure-(Iso-)Amyläther. Amyliumnitrit. Amylennitrit. Amyle nitrosa. Amyloxydum nitrosum. Amylaether nitrosus. Aether amylo-nitrosus. Nitrites amylicus. Azotite d'amyle. Ether amylnitreux. Ether amylazoteux. Nitrite d'amyle. Nitrite of amylether. Nitrous amylether.

Klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmacke, kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether mischbar, bei 97 bis 99° siedend, angezündet mit gelber, leuchtender und russender Flamme verbrennend. Spez. Gew. 0,87 bis 0,88.

5 ccm Amylnitrit, geschüttelt mit 1 ccm Wasser, welchem 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit beigemischt wurde, dürfen die alkalische Reaktion nicht aufheben. — 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, darf keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen. — Auf 0° abgekühlt darf sich Amylnitrit nicht trüben.

**Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.**

**Geschichtliches.** Amylnitrit wurde 1844 von Balard zuerst dargestellt, später von Rieckher, hierauf von Guthrie (1859), welcher den Siedepunkt bei 99° C. bestimmte, näher untersucht. Richardson führte diesen Aether 1866 in den Arzneischatz ein. In neuerer Zeit haben Solger, Riegel, Frank, Senator und andere Aerzte die Wirkung dieses Aethers mehrseitig geprüft.

**Darstellung.** Amylnitrit kann auf verschiedene Weise dargestellt werden; stets hüte man sich aber, Amylnitritdampf aufzuathmen, denn die Folgen können ein schweres Leiden, selbst den Tod herbeiführen. Das beste und ergiebigste Verfahren ist das Einleiten von Salpetrigsäure oder Untersalpetersäure in Amylalkohol. Ein Glaskolben (A) wird bis zu  $\frac{1}{3}$  seines Rauminhaltes mit reinem Amylalkohol angefüllt, mittels eines im spitzen Winkel gebogenen Glasrohres mit einem Liebig'schen Kühler dicht verbunden und mit einer in einem Kühlgefäß stehenden Verlage, in welche die Verlängerung des Kühlrohres tief hinabreicht, versehen. Der Kolben (A) steht auf einem Drahtnetze und ist ausser mit dem Liebig'schen Kühler noch mit einem zweiten Glaskolben (B), in welchem die Entwicklung der Untersalpetersäure stattfindet, in der Weise verbunden, dass das Salpetrigsäure- oder Untersalpetersäuredämpfe leitende Glasrohr fast bis auf den Grund der Amylalkoholschicht hinabreicht. Auf 100 Th. Amylalkohol liefern 20 Th. Stärke und 250 Th. einer Salpetersäure von circa 1,200 spez. Gewicht die ausreichende Menge Untersalpetersäure. Der Kolben (B) mit diesem Gemisch darf höchstens bis zu  $\frac{1}{3}$  seines Rauminhaltes angefüllt sein und ist mit einem Sicherheitsrohr versehen. Fig. 59.

Man erhitzt zunächst den Amylalkohol auf etwa 100° und leitet dann, indem man die Flamme entfernt, die Salpetrigsäure ein. Die nun eintretende Reaktion erhält den Kolbeninhalt in leichtem Sieden, und Amylnitrit destillirt über. Gegen das Ende der Operation, wenn die Reaktion und siedende Bewegung der Flüssigkeit nachlässt, erhitzt man den Kolben mit dem Amylalkohol insoweit, dass das Thermometer eine Temperatur von 100° C. anzeigt. Destillirt bei dieser Temperatur nichts mehr über, so unterbricht man das Einleiten von salpetriger Säure und lässt erkalten.

Das Destillat wird zuerst nach und nach mit kleinen Portionen zerriebenem Natriumbikarbonat versetzt und damit durchgeschüttelt, hierauf, nach vollendeter Abstumpfung der freien Säure, mit einem gleichen Volumen kaltem Wasser vermischt, durchgeschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Die abgehobene Amylnitritschicht wird nochmals mit Wasser geschüttelt, wiederum abgehoben und nun mit geschmolzenem Calciumchlorid



entwässert und aus einem Kolben im Wasserbade rektificirt, wobei man die zuerst bis etwa 90° C. übergehende Flüssigkeit besonders auffängt und beseitigt, und das zwischen 96–100° C. Ueberdestillirende als Amylnitrit sammelt. Ausbeute circa 70 Th. aus 100 Th. reinem Amylalkohol. (Hilger.)

Die Entwicklung der salpetrigen Säure kann vorthellhaft auch durch Erhitzen von Salpetersäure mit Arsenigsäure-Anhydrid erfolgen.

Um kleinere Mengen Amylnitrit als Uebungspräparat darzustellen, verfährt man wie folgt:

Man wägt in einem Rundkolben 50 g Amylalkohol, hierauf 50 g concentrirte Schwefelsäure ein, erhitzt die Mischung auf 120° C. und lässt erkalten. Den Rundkolben setzt man in ein Sandbad oder auf ein Drahtnetz und verbindet ihn mit einem Liebig'schen Kühler und setzt in den Stopfen noch einen kleinen Scheidetrichter ein, in welchen eine Lösung von 35 g Kaliumnitrit in möglichst wenig (30 g) Wasser eingegossen wird. Man erhitzt den Kolbeninhalt nun bis auf etwa 105° und lässt alsdann aus dem Scheidetrichter tropfenweise die Kaliumnitritlösung hinzufliessen. Das gebildete Amylnitrit destillirt ab, auch wenn man das Erhitzen unterbricht. Gegen das Ende der Destillation unterstützt man die Reaktion durch weiteres Erhitzen. Mit dem Destillate verfährt man wie vorher angegeben.

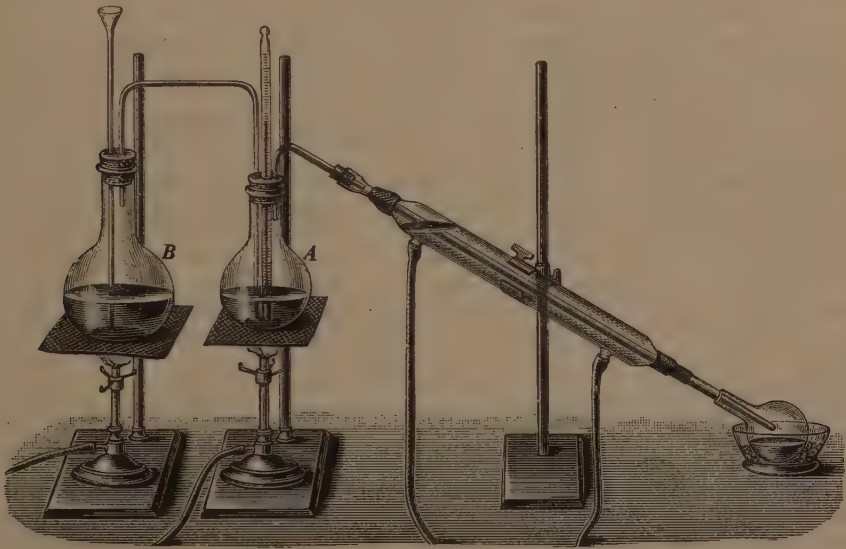
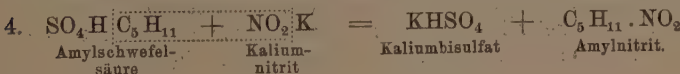
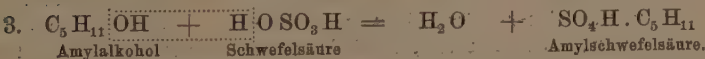
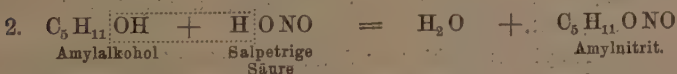
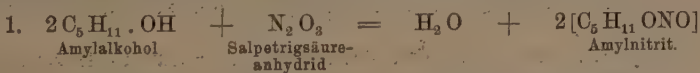
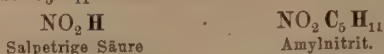


Fig. 59.

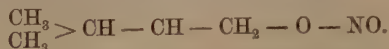
**Chemie.** Die Entstehung des Amylnitrites erfolgt einfach in der Weise, das Amylalkohol und salpetrige Säure sich unter Abspaltung von Wasser zu Salpetrigsäure-Amylester, d. i. Amylnitrit, vereinigen.



Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Amylnitrit = Salpetrigsäure-Amylester, d. h. salpetrige Säure, in welcher das H-Atom durch den einwerthigen Amylrest  $C_5H_{11}$  ersetzt ist.

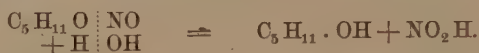


Der Ausdruck  $C_5H_{11}NO_2$  soll indess nur die empirische Zusammensetzung andeuten; die Konstitutionsformel des Amylnitrites ist:



Aus derselben ergibt sich, dass das Amylnitrit ein Derivat des Isoamylalkohols, ferner, dass es ein Salpetrigsäureester und nicht eine Nitroverbindung ist.

Als Salpetrigsäureester wird das Amylnitrit durch Alkalien, ja schon durch Wasser in seine Komponenten, d. i. Amylalkohol und salpetrige Säure gespalten:



Durch nascirenden Wasserstoff werden Amylalkohol und Ammoniak gebildet:



Beide Reaktionen unterscheiden die Salpetrigsäure-Aether von den isomeren Nitrokörpern.

**Eigenschaften.** Amylnitrit ist eine neutrale oder schwach saure, klare, blassgelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geschmacke und fruchtartigem Geruche, welche bei 97—99° siedet und ein spez. Gewicht von 0,87—0,88 besitzt. Das spez. Gewicht des reinen Amylnitrits ist 0,877 bei 15° C. Entzündet brennt Amylnitrit mit gelber leuchtender Flamme. Aetzkalilauge zersetzt es unter Abscheidung von Amylalkohol; s. Chemie. In Wasser ist es nicht löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, Petroläther ist es in allen Verhältnissen mischbar, mit Schwefelkohlenstoff giebt es eine trübe Mischung. Luft, Licht und Wasser wirken zersetzend auf Amylnitrit ein. Der ursprünglich neutrale Aether reagirt im Stadium der Zersetzung sauer und enthält alsdann freie salpetrige Säure und Salpetersäure, ferner Valeraldehyd, auch Amylalkohol.

Giebt man auf eine Ferrosulfatlösung eine Schicht Amylnitrit, so stellt sich nach und nach eine dunkelbraune Färbung ein, indem salpetrige Säure frei wird. Diese Reaktion erfolgt sofort auf weiteren Zusatz einiger Tropfen Salzsäure.

Zu concentrirter Schwefelsäure gegossen, erfolgt Zersetzung unter Schäumen und Gasentwicklung. Giesst man nach mehreren Minuten zu dieser Mischung Wasser, so tritt ein angenehmer Fruchtgeruch nach Valeriansäure-Amyläther auf, indem die in Freiheit gesetzte salpetrige Säure einen Theil des gleichfalls in Freiheit gesetzten Amylalkohols zu Valeriansäure oxydirt und die zugesetzte Schwefelsäure die Valeriansäure und den Amylalkohol zu Valeriansäure-Amyläther verbindet.

Da der Dampf des Amylnitrits von starker Wirkung auf die Herzthätigkeit ist, so vermeide man das Einathmen des Dampfes, ja sogar unvorsichtiges Riechen an der Flüssigkeit.

**Aufbewahrung.** Amylnitrit gehört zu den starkwirkenden Arzneisubstanzen und wird daher vorsichtig aufbewahrt. Da Luft und Licht zersetzend einwirken, ist es in mit Glasstopfen dicht geschlossenen, kleinen, 15 bis 20 ccm fassenden Fläschchen, vor Licht geschützt, an einem kühlen Orte aufzubewahren. Ist das Amylnitrit von Feuchtigkeit vollständig frei, so ist es ziemlich haltbar. Weingeist ist behufs der Konservirung nicht zuzusetzen, da derselbe die Bildung des giftigen Aethylnitrits ermöglicht.

Die von der Ph. G. II. vorgeschriebene Aufbewahrung über Kaliumtartrat hat sich nicht bewährt. Sehr viel empfehlenswerther ist die Aufbewahrung über Magnesiumoxyd.

**Prüfung.** Die Identität des Präparates ergibt sich aus dessen eigenartigem Geruche, ferner aus dem Zutreffen des spez. Gewichtes (0,87 bis 0,88) und des Siedepunktes (97 bis 99°). Gährungsamylalkohol, welcher als Verwechselung oder Verunreinigung besonders in Betracht kommen könnte, siedet bei 131° und hat bei 15° C. ein spez. Gewicht von 0,820. — Um die Gegenwart des Salpetrigsäure-Restes nachzuweisen, prüft man, wie vorher angegeben, durch Ferrosulfat. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung erstreckt sich auf Säuregehalt, Valeraldehyd und Wasser:

1) Werden 5 ccm Amylnitrit mit 1 ccm auf's Zehnfache verdünnter Ammoniakflüssigkeit, welcher man zweckmässig direkt etwas Lackmustinktur oder Phenolphthaleïn zusetzt, geschüttelt, so darf die alkalische Reaktion nicht aufgehoben werden. Wäre das der Fall, so würde die Säuerung des Präparates in unzulässiger Weise vorgeschritten sein. Die vorgeschriebene Menge von Ammoniakflüssigkeit entspricht in 100 ccm Amylnitrit = 0,428 g salpetrige Säure, doch kann natürlich auch Salpetersäure oder Valeriansäure zugegen sein.

2) 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit (d. h. soviel, dass ein etwa entstandener Niederschlag sich gerade wieder löst und die Lösung eine Spur freies Ammoniak enthält) gelinde erwärmt, darf keine Bräunung oder Schwärzung hervorrufen. Eine solche würde aus metallischem (reducirtem) Silber bestehen und auf das Vorhandensein eines Aldehydes, namentlich Valeraldehyd, hinweisen. Wenn man geschickt experimentirt, z. B. den Zusatz von Ammoniak richtig bemisst und die Erwärmung ohne Bewegung (durch Einstellen in warmes Wasser) vornimmt, so kann man auch einen Silberspiegel erhalten.

3) Auf 0° abgekühlt, darf Amylnitrit sich nicht trüben, andernfalls wäre dasselbe wasserhaltig.

**Wirkung und Anwendung.** Amylnitrit bewirkt Pulsbeschleunigung und Erniedrigung des Blutdruckes, und erzeugt, in kleiner Menge eingeathmet, Röthung des Gesichtes, Eingenommensein des Kopfes, starkes Klopfen der Kopfpulsadern, Unruhe, Angst, Herzklopfen.

Man lässt 1—5 Tropfen Amylnitrit einathmen bei halbseitigem Kopfschmerz (Hemikranie, Migräne), bei Epilepsie, Angina pectoris (Brustbeklemmung) und Asthma.

Man dispensirt das tropfenweise verordnete Amylnitrit am zweckmässigsten in Lymphröhrchen, welche zugeschmolzen und vor dem Gebrauche in einem Tuche auseinander gebrochen werden.

**Vorsicht!** Man beachte dringend, dass Amylnitrit, namentlich für empfindliche Personen, eine keineswegs harmlose Substanz ist, und vermeide es, die Substanz ohne Noth einzuathmen, ja schon, unvorsichtig an Amylnitrit zu riechen.

Amylnitrit ist dem Verkauf durch die Drogisten sowie dem Handverkauf der Apotheken entzogen. Arzneien, welche Amylnitrit enthalten, dürfen ohne erneutes ärztliches Rezept nur dann wiederholt abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Amylnitrits nicht mehr als 0,005 g, oder die Einzelgabe nicht mehr als 0,0025 g beträgt.

## Amylum Triticici.

Weizenstärke. Amidon. Féculé amylicée. Amidon de froment. Wheaten amylum. Wheaten starch.

Das Stärkemehl der Früchte von *Triticum vulgare*. Weisses, sehr feines Pulver; unter Wasser bei 150facher Vergrösserung betrachtet, annähernd kreisrunde Körner, die einen von sehr geringem, die anderen,



weniger zahlreichen, von sehr viel grösserem Durchmesser; mittlere Körner finden sich selten. Lässt man Weingeist dazu treten, so zeigt sich, dass die grossen Körner linsenförmig oder plankonvex sind.

100 Theile Weizenstärke dürfen beim Verbrennen nicht mehr als 1 Theil Asche hinterlassen. Mit 50 Theilen Wasser gekocht, muss Weizenstärke einen nach dem Erkalten dünnflüssigen, trüben Schleim geben, der einen besonderen Geruch und Geschmack nicht besitzt und Lackmuspapier nicht verändert.

**Geschichtliches.** M. Porcius Cato gab im 2. Jahrhundert vor Christus in seiner Schrift: „*De re rustica*“ eine Anleitung zur Gewinnung der Stärke. Nach Plinius und Dioskorides erhielt sie den Namen Amylum (ἀμύλον), weil man zu ihrer Darstellung keine Mühle benutzte. Sie scheint zuerst auf Chios, dann auf Kreta und in Aegypten dargestellt zu sein.

**Die Stärke** ist ein ausschliesslich pflanzliches Erzeugniss aus der Gruppe der Kohlehydrate. Sie entsteht unter dem Einflusse des Lichtes aus der Kohlensäure der Luft in den Chlorophyllkörnern der Pflanzen als Assimilationsprodukt. Welches das erste dieser Produkte ist, wissen wir noch nicht genügend; das erste bestimmt erkennbare ist jedenfalls die Stärke. Der dabei vor sich gehende Process ist jedenfalls complicirter als die Gleichung, die immerhin die Entstehung veranschaulicht:



Man nennt daher diese Stärke Assimilationsstärke. (Sie ist in den Chlorophyllkörnern grüner, dem Licht ausgesetzt gewesener Blätter mit Jodreagentien (s. unten) leicht nachzuweisen.) In der Nacht, wenn der Assimilationsprocess ruht, wird diese Stärke aufgelöst und wandert, vorwiegend in der Form von Zucker, von Zelle zu Zelle zu denjenigen Punkten der Pflanze, wo man ihrer zum Aufbau neuer Zellen, wie an den Vegetationspunkten, oder zum Wachsthum bereits gebildeter Zellen bedarf. Wird an diesen Punkten nicht sofort alle Stärke verbraucht, so schlägt sie sich in benachbarten Zellen in kleinen Körnern als transitorische oder Wanderstärke nieder, um nach Bedarf von Neuem aufgelöst und zur Bildung von Cellulose verwendet zu werden. — Neben dieser hauptsächlichsten Verwendung der Stärke dient sie auch zur Umbildung protomartiger Körper und zur Unterhaltung der Athmung der Pflanze. — Nachdem die Vegetationsorgane der Pflanze und die Blüthe ausgebildet sind, hört die sofortige Verwendung der in den Chlorophyllkörnern gebildeten Stärke auf, sie wandert zu andern Organen, wo sie für die nächste Generation resp. Vegetationsperiode der Pflanze aufgespeichert wird. Es spielen bei Umbildung der gelösten Kohlehydrate in solche Stärke die farblosen Chromatophoren (Leukoplasten) eine grosse Rolle, insofern die Stärke sich in ihnen abscheidet. Organe der Stärkespeicherung sind bei einjährigen Pflanzen die Samen, bei solchen, deren oberirdische Organe absterben, deren unterirdische aber erhalten bleiben, diese letzteren, nämlich Rhizom, Wurzel, Knollen, Zwiebel, bei solchen Pflanzen aber, deren Stamm erhalten bleibt, auch dieser letztere. Man nennt diese Stärke Reservestärke. Sie dient im nächsten Jahr der Pflanze zur Nahrung, bis sich die neuen Blätter entwickelt haben und assimiliren. Nur diese Reservestärke wird in so grosser Menge in den Pflanzen abgelagert, dass sie technisch gewonnen wird.

Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Stärke ist die Weizenstärke, gewonnen aus den Früchten mehrerer Formen des Weizens *Triticum sativum* Lam. (Familie Gramineae—Hordeae), besonders: gemeiner Weizen *Triticum sativum vulgare* (T. vulgare Villars), Hart- oder Glasweizen *Triticum sativum durum* (T. durum Desf.), englischer Weizen *Triticum sativum turgidum* (T. turgidum L.), Spelz *Triticum sativum Spelta* (T. Spelta L.). Aus letzterem wird in Württemberg die sog. „Kernenstärke“ bereitet.

**Bau der Weizenfrucht.** Das Weizenkorn, eine einsamige Schälfrucht, besitzt eine stumpf-dreikantige, im Umriss länglich-eiförmige Gestalt, der gekielte Rücken zeigt einen schief absteigenden runzeligen Eindruck, unter dem sich der Keimling befindet, die Bauchseite ist tiefgefurcht, an der Spitze befindet sich ein Haarschopf, „Bart“. An einem Querschnitt lässt sich unter dem Mikroskop Folgendes erkennen (Fig. 60). Die zu einer zusammenhängenden Haut verwachsene Frucht- und Samenschale besteht aus 6 Schichten.

1. Einer Epidermis mit zarter Cuticula (die Epidermis trägt auch die einzelligen dickwandigen Haare des Bartes). ep.

2. Einer bis 3 Lagen starken Schicht, der Mittelschicht. Ihre Zellen sind, wie die der Cuticula, verdickt und quellungsfähig. m. 1. und 2. werden zusammen als Längszellen bezeichnet.

3. Die Querszellenschicht. Sie besteht aus einer meist einfachen Lage quer-gestreckter, lückenlos verbundener, vorwiegend rechteckiger, porenreicher Zellen. qu.

4. Die von der 4. Schicht gebildete innere Fruchthaut besteht aus lose verbundenen oder auseinandergedrängten, langgestreckten Zellen, den Schlauchzellen. sch.

Die nun folgende Samenschale besteht:

5. aus einer doppelten Schicht braungefärbter Zellen = br. und

6. der sogenannten hyalinen Schicht, die auf Querschnitten als struktur- und farblose Membran erscheint. Sie ist ein Rest des Knospenkerns. h.

Die nächste Schicht ist die zum Endosperm oder Sameneiweiss gehörige Fermentschicht, die aus einer Lage quadratischer, ziemlich dickwandiger Zellen besteht; ihr Inhalt besteht aus Protein-, fettartigen Stoffen und Phosphat. K. Das darauf folgende, die Stärke führende Gewebe, das eigentliche Endosperm, welches den grössten Theil des Kornes ausmacht, besteht aus dünnwandigen, lückenlos aneinander schliessenden Parenchymzellen. E.

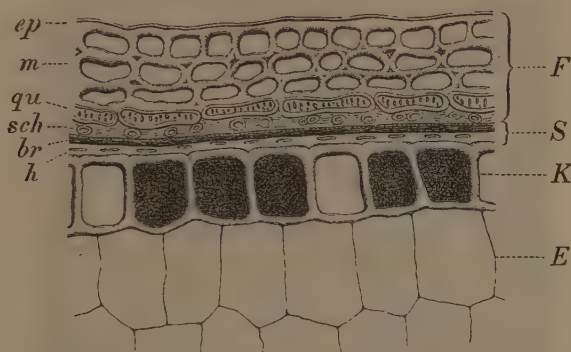


Fig 60. Querschnitt durch ein Weizenkorn. 160mal vergr.

F Fruchtschale. S Samenschale. K Fermentschicht. E stärkeführendes Gewebe des Endosperms. ep Epidermis. m Mittelschicht. qu Querszellenschicht. sch Schlauchzellen. br braungefärbte Zellen. h hyaline Schicht.

**Eigenschaften.** Das Stärkemehl, Kraftmehl, Satzmehl ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub> ist ein chemisch indifferent, an der Luft beständiger, geruch- und geschmackloser, nicht krySTALLISIRBARER Stoff. Es bildet ein weisses, zart anzuführendes, beim Drucke zwischen den Fingern und den Zähnen knirschendes Pulver. Das spez. Gewicht beträgt 1,5—1,6. Der Feuchtigkeitsgehalt gewöhnlicher Handelsstärke beträgt 15—18 Proc. Die Formel dieses „Hydrates“ ist  $C_{72}H_{124}O_{62}$ .

Bei Behandlung mit überschüssigem Wasser vermag die Stärke aber bis 80 Proc. Wasser zurückzuhalten. „Grüne“ Stärke hat durchschnittlich 45,45 Proc. Eine solche Stärke lässt sich nicht sieben, sondern ballt zusammen. Man trocknet sie bei künstlicher Wärme weiter, bis sie, wie angeführt, 15—18 Proc. Wasser enthält. Vollständig geht das Wasser erst bei 125—135° weg. Solche entwässerte Stärke ist sehr hygroskopisch.

Trockene Stärke geht bei 200° in Dextrin über, bei Wasserzusatz und bei Gegenwart von Säuren findet die Umwandlung schon bei erheblich niedrigerer Temperatur statt. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. nicht löslich. In Wasser quellen die Stärkekörner über 55° auf und bilden einen Kleister, indem die Contouren und die Schichtung der Körner undeutlich werden und endlich das Innere des Kornes durch die gesprengte Hülle austritt. Bei der Weizenstärke beginnt das Aufquellen bei 50°, die Verkleisterung bei 65° und dieselbe ist bei 67,5° beendet. Der aus Weizenstärke bereitete Kleister ist weiss mit bläulichem Schimmer. In Folge des geringen Klebergehalts der Weizenstärke hat er eine stärkere Klebkraft als Kartoffelkleister. Ueberschreitet die Temperatur bei der Kleisterbildung nicht 100°, so tritt eine Lösung der Stärke nicht ein.

Dieselbe Wirkung wie Wasser üben alle Quellungsmittel, Kali- und Natronhydrat, Chlorzink, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Jod- und Bromkalium.

Die wichtigste Reaktion auf Stärke ist die mit Jod (1814 von Colin und Gaultier de Claubry aufgefunden).

Bei Gegenwart von Wasser und Jodwasserstoff färbt Jod in geringster Menge ( $\frac{1}{500\,000}$ ) die Stärke deutlich blau. Die entstehende ausserordentlich lockere Verbindung, die Jodstärke, enthält nach F. Mylius 18 Proc. Jod, es kommt ihr die Formel  $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4JH$  zu.

Als Reagens benutzt man am besten Jodwasser und Jod-Jodkalium. In der Siedehitze entfärbt sich die Jodstärke, beim Erkalten bläut sie sich von Neuem. Alkalien entfärben die Jodstärke, Zusatz von Säuren lässt die Färbung wieder eintreten. Chlor, Salpetersäure, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure zerstören die Farbe, Alkohol entzieht der Jodstärke das Jod. Ebenso entfärbt sich die Jodstärke bei längerem Liegen an Licht und Luft oder wenn man sie der Dialyse unterwirft.

Nicht immer ist die Färbung eine rein blaue, es kommen Abstufungen von blau durch violett, roth, rothgelb bis braun vor, die von der Beschaffenheit des Reagens und der Stärke abhängig sind. (Vgl. darüber weiter: A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner, 1895.)



Fig. 61. Weizenstärke.

Die Weizenstärke, die 60—70 Proc. vom Gewichte des Korns ausmacht, besteht zum Theil aus grossen, dick-linsenförmigen, zum Theil aus viel kleineren, rundlich-eckigen Körnern. Zwischen beiden finden sich auffallend wenige Mittelformen. (Fig. 61).

Die auf der Fläche liegenden grossen Körner sind nicht ganz rund, sondern im Umkreis etwas buchtig. Der Durchmesser beträgt meistens 0,02—0,03 mm, Körner von 0,05 mm sind seltener. Eine zarte concentrische Schichtung ist nur an wenigen Körnern sichtbar, dagegen sieht man im Centrum des Kornes häufig einen linearen Spalt oder strahlige Zerklüftung. Um sich von der linsenförmigen Gestalt dieser Körner zu überzeugen, setzt man auf den Objektträger neben das Deckgläschen einen Tropfen Wasser und bringt auf der entgegengesetzten Seite einen schmalen Streifen von Filtrirpapier zwischen Deckgläschen und Objektträger; durch die nun entstehende Strömung werden die Körner umgewälzt, und sie erscheinen dann, auf der hohen Kante liegend, elliptisch oder spindelförmig. Derselbe Effekt wird erzielt, wenn man, wie das Arzneibuch vorschreibt, einen Tropfen Weingeist anwendet, der, indem er sich mit dem Wasser, in dem die Körnchen liegen, mischt, ebenfalls Strömungen hervorruft, die die Körnchen in Bewegung setzen. Die kleinen, höchstens 0,006 mm grossen Körner sind entweder einfach und dann rundlich, oder es sind Theilstücke zusammengesetzter Körner und alsdann von ebenen oder gewölbten Flächen begrenzt oder prismatisch.

Die eigenthümliche Struktur der Stärkekörner, die in Differenzirung der Masse in einzelne Schichten besteht, die um ein Centrum, in dem sich zugleich der Kern, Nabel oder Centralhöhle befindet, welches aber durchaus nicht immer in der Mitte liegen muss, concentrisch geordnet sind, ist beim Weizen, wie schon gesagt, verhältnissmässig wenig deutlich, viel deutlicher z. B. bei der Kartoffel. Die Schichtenbildung kommt



dadurch zustande, dass im Stärkekorn wasserärmere und wasserreichere Lagen mit einander abwechseln. Sie wird durch Behandeln mit verdünnter Chrom- oder Salzsäure deutlicher und verschwindet unter dem Einfluss wasserentziehender oder reichlich Wasser zuführender Mittel.

**Darstellung.** Zur Gewinnung der Weizenstärke verwendet man in den Fabriken entweder das Mehl (Martin'sche Methode) oder die ganzen Früchte (Hallenser und Elsässer Verfahren). Im ersteren Fall wird das Mehl mit Wasser zu einem festen Teige geknetet und dieser in Sieben unter Darauffliessenlassen von kaltem Wasser und Kneten ausgewaschen. Das Stärkewasser fliesst durch Rinnen in einen Absüssbottich, in dem es 24 Stunden absetzt. Die darüber stehende Flüssigkeit, die Dextrin, Eiweiss, Zucker u. s. w. enthält, wird abgelassen. Das Stärkemehl enthält nun noch einen Rest von Kleber, der es zum Stärken und Appretiren von Geweben untauglich macht. Diesen zerstört man durch Gährung, indem man das Stärkemehl, mit seinem dreifachen Volumen Wasser angerührt und mit 5 Proc. sauer gewordenem Wasser aus einer früheren Operation vermischt, bei einer Temperatur von 25° eine Woche der Gährung überlässt, wobei sich neben Weingeist und Kohlensäure auch Milch- und Essigsäure bilden. Das Stärkemehl wird dann mit reinem Wasser öfters ausgewaschen und endlich, mit Wasser angerührt, zum Absetzen stehen gelassen. Die obere, durch feine Kleientheile etwas graugefärbte Schicht wird als minderwertig abgenommen. Die untere weisse Schicht wird in mit Leinwand überzogene Körbe gebracht oder eingepresst und später auf Gipsplatten oder geflochtenen Horden getrocknet. Die an der Luft in grösseren Kuchen getrocknete Stärke zerfällt allmählich in kantige, säulenförmige Stücke. Der als Nebenprodukt gewonnene Kleber wird zu Nudeln und Maccaroni verarbeitet.

Werden statt des Weizenmehles die ganzen Körner genommen, so weicht man diese in Wasser ein, bis sie sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Dann werden sie zwischen Walzen zerquetscht und in einer Butte mit Wasser gemischt, so dass ein dünner Brei entsteht. Man überlässt dann das Ganze der Gährung, bis das Wasser einen säuerlichen Geschmack angenommen hat. Durch Ausdrücken, Kneten und Waschen in Haarsieben sondert man das „Stärkewasser“ ab. Ausbeute 55 bis 65 Proc. Die Rückstände dienen als Viehfutter.

**Handelswaare.** Die Weizenstärke kommt in sehr verschiedener Reinheit und Güte in den Handel. Für den pharmaceutischen Gebrauch ist nur die in Form eines feinen Pulvers vorkommende (*Amyli Triticum pulvis subtilis*) zuzulassen, die anderen Sorten sind für spezielle ökonomische Zwecke zugerichtet. Die Feinheit wird durch Bezeichnungen wie Tulle anglais, Musselinstärke, feine weisse Patentstärke, mittelfeine und ordinäre Stärke abgestuft. Die sogenannte „Hallenser oder krystallisirte oder stenglige Stärke“ (Tafel-, Strahlen-, Krystall-, Stengel-, Zettelstärke) in mehr oder weniger unregelmässigen, parallelipedischen, prismatischen oder cylindrischen, fingerdicken Stäben enthält einen Zusatz von Stärkekleisterwasser. Die „Waschstärke“ ist meist mit etwas Ultramarin zur Hebung der Weisse versetzt, und die „blaue Patentstärke“ ist besonders reich daran.

„Englische Stärke“ ist Reis- oder Mais-Stärke. „Glanzstärke“ oder „Stärkeglanz“ ist ein Gemisch aus Stärke, Borax, Stearinsäure etc. „Crème-stärke“ ist durch einen Zusatz von Oker gelb gefärbt.

Die verschiedenen Patent-Stärkesorten in Stengelform und Pulverform, reiner Weizenpuder, feine Weizenstärke in Brocken etc. haben sich gewöhnlich als Gemische mit Kartoffelstärke erwiesen.

Gute Weizenstärke besteht aus 82 bis 85 Proc. Stärkekörnchen, 14 bis 18 Proc. Wasser, 0,1 bis 0,15 Proc. Kleber, 1,0 bis 1,5 Proc. vegetabilischer Faser und 0,05 bis 0,8 Proc. Asche.

**Aufbewahrung.** Die Weizenstärke wird vor Staub geschützt an einem trockenen Orte aufbewahrt, da sie in feuchter Luft ihren Wassergehalt um 6 bis 7 Proc. vermehren kann.

**Prüfung.** Die Weizenstärke ist als im Handel hoch im Preise stehende Stärkeart Verfälschungen mit Stärkemehl anderer Pflanzen, besonders der Kartoffel, auch mit mineralischen Stoffen, wie Gips, Schwerspath, Magnesit, Dolomit, verwittertem Glaubersalz u. s. w. ausgesetzt. Die Prüfung erstreckt sich 1) auf die Bestimmung des Aschengehaltes, 2) auf die mikroskopische und chemische Untersuchung, um event. fremde Stärkemehlarten nachzuweisen, 3) auf die Fähigkeit, einen neutralen Kleister zu bilden, 4) auf die Bestimmung des Wassergehaltes. Letztere Prüfung wird vom Arzneibuch nicht gefordert, ist aber doch von erheblicher Wichtigkeit, da, wie oben angeführt, die Stärke sehr bedeutende Mengen Wasser enthalten kann, ohne dass dies sofort in die Augen springt.

1) Bestimmung des Aschengehaltes. Man nimmt dieselbe zweckmässig so vor, dass man etwa 10 g Stärkemehl bei kleiner Flamme zur schwarzen Kohlemasse verbrennt, dann von der Flamme entfernt, die Kohle



Fig. 62. Kartoffelstärke.

zerdrückt, einige Stunden an der Luft stehen lässt und dann wieder in eine etwas stärkere Flamme bringt. Wird die Asche noch nicht ganz weiss, so erhitzt man noch einmal unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammonium. — Bei einer mit destillirtem Wasser bereiteten Weizenstärke beträgt der Aschengehalt nicht über 0,2 Proc., eine etwas grössere Aschenmenge hat ihren Grund meistens darin, dass zur Bereitung gewöhnliches Wasser verwendet wurde. Das Arzneibuch lässt 1 Proc. Asche zu. Eine grössere Aschenmenge würde den Verdacht auf eine Verfälschung mit mineralischen Stoffen erwecken.

2) Der Nachweis fremder Stärkemehlarten wird am sichersten mittels des Mikroskops geführt bei mindestens 200facher Vergrösserung. Es ist daran zu erinnern, dass der zur Bereitung der Stärke verwendete Weizen kleine Mengen anderer Getreidefrüchte enthalten haben kann, und dass daher einzelne fremde Stärkekörnchen noch nicht als Verfälschung anzusehen sind.

Als Verfälschung der Weizenstärke kommt fast ausschliesslich die Kartoffelstärke vor. (Fig. 62.) Dieselbe besteht 1) aus einfachen, grossen, excentrischen, sehr deutlich geschichteten, ziemlich unregelmässigen, drei- oder viereckig abgerundeten, oft rhombischen, nie abgeplatteten Körnern mit am schmalen Ende liegendem Kern, und 2) kleinen runden und mittelgrossen, halb oder ganz zusammengesetzten Körnern mit oftmals centralem Kern und

weniger deutlicher Schichtung. Die grossen Körner sind meist 0,07 bis 0,09 mm gross, ausnahmsweise bis 0,145 mm. Die Gestalt und besonders die deutliche Schichtung der Kartoffelstärkekörner sind so charakteristisch, dass sie unter dem Mikroskop mit grosser Leichtigkeit erkannt werden. Ferner kann eine erhebliche Beimengung von Kartoffelstärke erkannt werden, wenn man in einem Reagirglase 1,0 g Stärke mit einem Gemisch aus 6,6 g reiner Salzsäure und 3,3 g destillirtem Wasser schüttelt. Kartoffelstärke wird an einem eigenthümlichen Krautgeruch, der sich dem Geruch nach frischen, unreifen Bohnenhülsen nähert, erkannt. Dieser Geruch der Kartoffelstärke kann durch Behandeln mit Sodalösung entfernt werden.

Zur Nachweisung etwa in der Weizenstärke vorkommender anderer Stärkemehlarten dient die folgende

### vergleichende Uebersicht zur Bestimmung der im Handel vorkommenden Stärkesorten

(nach Moeller).

- A. Alle oder doch die weitaus meisten Stärkekörner sind einfach (im Umriss rundlich): *Kartoffel, Maranta, Curcuma, Canna, Dioscorea, Weizen, Rosskastanien, Leguminosen, Bananen.*

Die grossen Körner sind linsenförmig mit centralem Kern, nicht oder undeutlich geschichtet, die kleinen Körner kugelig oder kantige Bruchkörner: *Weizen.*

Die meisten Körner bohnen- oder nierenförmig mit einem longitudinalen Spalt, am Rande deutlich geschichtet, keine Bruchkörner: *Leguminosen.*

- a) Viele Körner sind über 0,05 mm gross in *Kartoffel, Canna.*

Die meisten Körner sind ei-, muschel- oder keilförmig, deutlich geschichtet um einen Kern im spitzeren Ende; vereinzelt unecht zusammengesetzte Körner: *Kartoffel.*

Zahlreiche Körner sind über 0,1 mm gross, schildförmig, Kern nahe dem breiten, oft ausgerandeten und in eine Spitze ausgezogenen Ende, Schichtung deutlich, keinerlei zusammengesetzte Körner: *Canna.*

- b) Die Körner erreichen nicht oder nur ausnahmsweise 0,05 mm: *Maranta, Curcuma, Dioscorea, Kastanie, Bananen.*

+ Die Körner sind flach (in der Kantensicht schmal, stäbchenförmig), schön geschichtet: *Curcuma, Dioscorea, Bananen.*

Die Körner sind an den etwas verschmälerten Enden unvermittelt in eine kurze Spitze ausgezogen, daher in der Flächensicht einem zugeschnürten Beutel ähnlich, Kern in der Spitze: *Curcuma.*

Den vorigen ähnlich, das schmale Ende jedoch allmählich keilförmig zugespitzt, daneben auch birn- und flaschenförmige Körner: *Dioscorea.*

Körner vorwiegend sack- oder wurstförmig, nicht zugespitzt, Kern im breiten, seltener im schmalen Ende: *Bananen.*

+ + Körner ei- oder birnförmig, nicht flach: *Maranta, Kastanie.*

Körner eiförmig, geschichtet um einen centralen, vor dem stumpfen Ende liegenden Kern, häufig Kernspalten: *Maranta.*

Körner zumeist birnförmig, vereinzelt zusammengesetzt, Kern und Schichtung undeutlich oder fehlend: *Rosskastanie.*

- B. Vorwiegend zusammengesetzte oder doch vielblättrige Körner: *Reis, Mais, Manihot, Bataten, Sago.*

- a) Vielblättrige Körner: *Reis, Mais.*

Krystallähnliche, scharfkantige, sehr kleine Bruchkörner: *Reis.*

Einfache polygonale, scharfkantige und gerundete, oft 0,02 mm grosse Körner mit Kernspalten: *Mais.*

- b) Aus zwei bis vier, selten mehr Theilen zusammengesetzte Körner oder ihre Bruchkörner. Einfache oder scheinbar einfache Körner in der Minderzahl: *Sago, Manihot, Bataten.*



An ein grosses rundliches Hauptkorn sind einige wenige kleine Schalkkörner mit ebenen Flächen angefügt oder letztere abgefallen; Schichtung deutlich um einen excentrischen, oft gespaltenen Kern: *Sago*.

× Die Theile eines zusammengesetzten Kornes fast gleich gross, Zwillinge am häufigsten: *Manihot*, *Bataten*.

Viele Bruchkörner paukenförmig, Kernhöhle central, Schichtung undeutlich, selten über 0,02 mm: *Manihot*.

Zuckerhutförmige Bruchkörner, Schichtung um einen excentrischen Kern, bis 0,05 mm gross: *Bataten*.

3) Bestimmung des Wassergehalts. Der Feuchtigkeitsgehalt einer luftgetrocknenen Stärke beträgt 15–18 Proc. (s. oben). Man bestimmt das Wasser, indem man eine gewogene Menge der Stärke bei künstlicher Wärme trocknet. Oder man verfährt nach Scheibler folgendermassen, wenn es sich nur um eine annähernde Bestimmung handelt: Man vermischt 50 g der Stärke mit 100 g eines 88–90procent. Weingeistes von bekanntem spez. Gewicht, schüttelt öfter um, filtrirt nach einer Stunde und bestimmt das spez. Gewicht des Filtrats. Die Differenz der beiden spez. Gewichte minus 1 giebt den Wassergehalt über den normalen Wassergehalt an. Diese Rechnung ist bis 20 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt insoweit eine richtige, als der wirkliche Wassergehalt um circa 0,3 Proc. grösser oder kleiner sein kann. Bei 20–25 Proc. Wassergehalt über den Normalgehalt fällt in der Rechnung das minus 1 weg, bei 26–30 Proc. verwandelt man das minus 1 in plus 1. — Hätte man z. B. 50 g Stärke mit 100 g Weingeist von 0,835 spez. Gewicht bei 17,5° behandelt, den Weingeist abfiltrirt und dieser zeigte nun bei 17,5° ein spez. Gewicht von 0,846, so enthält die Stärke  $0,846 - 0,835 = 11 - 1 = 10$  Proc. Wasser über den normalen Wassergehalt von 12 Procent.



Fig. 63.

Oder man bedient sich zu einer annähernden Bestimmung des Bloch'schen Féculometers. (Fig. 63.) Derselbe ist jedoch nur bei guter Stärke anwendbar, schon 2–3 Proc. Unreinigkeiten (Cellulose, Sand) beeinträchtigen das Resultat, ebenso Trocknen der Stärke bei zu hoher Temperatur, Gährung u. a. Die untere Röhre des Féculometers hat bis zum Theilstrich ein Volumen von 17,567 cem. Man füllt nun 10,0 g der zu prüfenden Stärke in den Apparat, giesst genügend Wasser nach und lässt denselben bis zum vollständigen Absetzen der mit Wasser gesättigten Stärke 1–2 Stunden stehen. Der das Niveau der abgesetzten Stärke bezeichnende Theilstrich zeigt alsdann den Trockengehalt der untersuchten Probe an. Reichen also die 10,0 g bis zum Theilstrich 87, so enthält die Stärke  $100 - 87 = 13$  Proc. Wasser (v. Höhnell).

4) Mit kaltem Wasser angerieben, darf sich das Filtrat mit Jod nicht bläuen, sondern nur eine gelbe Farbe annehmen, andernfalls ist der Stärke Kleisterwasser (s. oben) zugesetzt.

**Anwendung.** Die Weizenstärke dient in Form eines flüssigen Kleisters (1 : 150 Wasser) als reizlinderndes, einhüllendes Mittel, ferner in Klystieren bei Durchfall und Ruhr, Bädern und Umschlägen. Dann benutzt man sie als Excipiens von starkwirkenden oder unlöslichen Arzneisubstanzen (z. B. Jodoform), auch zum Konspergiren von Pillen, mit Zucker und Gummi zum Kandiren von Pillen, ferner als Streupulver auf nässende Flechten und bei Hautjucken in Folge herpetischer Affektionen.

Sie ist ein wesentlicher Bestandtheil vieler als Nahrungsmittel empfohlener Geheimmittel.

Zur Bereitung gewisser, feiner Gebäcke wird sie in den Apotheken unter dem Namen weisser Puder, Amidon, Kraftmehl (unter diesem Namen oft auch Kartoffelstärke) gefordert.

In der Technik dient sie zur Herstellung der feineren Appreturen, sie rangirt hier ungefähr mit der Reisstärke gleich und wird höher wie Maisstärke und die am wenigsten geschätzte Kartoffelstärke geschätzt.

## Antipyrinum.

**Antipyrin<sup>1)</sup>.** Phenyl-Dimethyl-Pyrazolon. Oxydimethylchinizin. Dimethyl-Oxychinizin.

Tafelförmige, farblose Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruche und milde bitterem Geschmacke, bei 113° schmelzend. 1 Th. Antipyrin löst sich in weniger als 1 Th. kaltem Wasser, in etwa 1 Th. Weingeist, in 1 Th. Chloroform und in etwa 50 Th. Aether.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 = 100) giebt mit Gerbsäurelösung eine reichliche weisse Fällung. 2 ccm der wässerigen Antipyrinlösung (1 = 100) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün und durch einen, nach dem Erhitzen zum Sieden zugesetzten, weiteren Tropfen dieser Säure roth gefärbt. — 2 ccm wässriger Antipyrinlösung (1 = 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in hellgelb übergeht.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 = 2) sei neutral, farblos, frei von scharfem Geschmacke und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Erhitzt, darf Antipyrin einen Rückstand nicht hinterlassen.

**Geschichtliches.** Das Antipyrin wurde 1884 von Ludwig Knorr dargestellt und hierauf von Filehne in den Arzneischatz eingeführt. Anfänglich hielt es Knorr für ein Derivat einer hypothetischen, „Chinizin“ genannten Base und nannte es nach dieser Oxydimethylchinizin. Später erkannte Knorr das Antipyrin als ein Derivat des Pyrazols bez. Pyrazolons und benannte es Phenyl-Dimethyl-Pyrazolon. Das Antipyrin war der direkte Nachfolger des Kairins und somit von den synthetisch dargestellten Verbindungen der antipyretischen Gruppe die erste, welche einen dauernden und durchschlagenden Erfolg erzielte. Die durch Patent geschützte fabrikmässige Darstellung geschieht durch die Chem. Fabrik vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.

**Darstellung.** Dieselbe erfolgt im Wesentlichen durch Kondensation von Acetessigäther mit Phenylhydrazin; es ist daher nothwendig, zunächst diese beiden Substanzen in Kürze zu betrachten.

**Acetessigäther**  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$  oder Acetessigester lässt sich auffassen als Essigsäureäthyläther (Aether aceticus)  $\text{CH}_3\text{—COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , in welchem ein H-Atom in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch den Acetylrest  $\text{CH}_3\text{CO—}$  ersetzt ist.

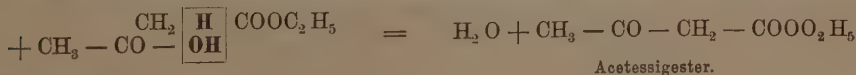


Essigäther



Acetessigäther.

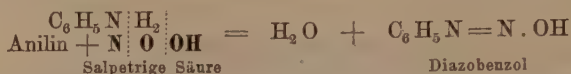
Theoretisch kann man sich den Acetessigäther dadurch entstanden denken, dass 1 Mol. Essigäther und 1 Mol. Essigsäure unter Abspaltung von Wasser sich vereinigt haben:



Acetessigester.

<sup>1)</sup> Im Auslande kennt man als Synonyme noch: Analgesin, Anodynin, Metozin, Parodyn, Phenylon und Sedatin.

**Phenylhydrazin** wird gewonnen, indem man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin zunächst Diazobenzol darstellt



und dieses durch Reduktion mit nascirendem Wasserstoff in Phenylhydrazin überführt

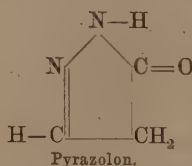
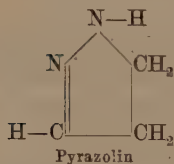
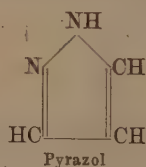
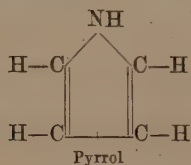


**Darstellung von Antipyrin.** (D. R.-P. 26429.) 100 g Phenylhydrazin werden zu 125 g Acetessigester gegeben. Das beim Vermischen gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Kondensationsprodukt etwa 2 Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder Uebergiessen mit Aether ganz fest wird. Die noch warme, flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Aether eingegossen, die ausgeschiedene, rein weisse Krystallmasse mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Das so gebildete Produkt ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Ligroin, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Aus Wasser krystallisiert es in derben Prismen, die bei 127° schmelzen.

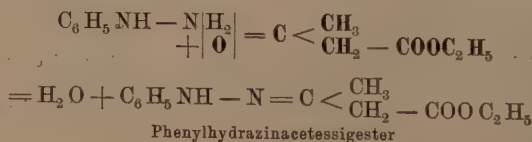
Um aus diesem das Antipyrin darzustellen, erhitzt man es mit gleichen Gewichtstheilen Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohre einige Zeit auf 100° C. Die durch ausgeschiedenes Jod dunkel gefärbte Reaktionsmasse wird durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstand das Antipyrin durch Natronlauge als schweres Oel abgeschieden. Durch Ausschütteln mit ziemlich viel Aether, in welchem es nicht sehr gut löslich ist, und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man das Antipyrin in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 113° C. schmelzen.

Bevor wir auf die von Knorr gegebene Erklärung des Reaktionsverlaufes bei der Darstellung eingehen können, wird es nöthig sein, derjenigen Substanzen zu gedenken, von denen das Antipyrin abgeleitet wird.

Die Muttersubstanz ist das Pyrazol,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , welches als ein Derivat des Pyrrols angesehen werden kann. Bei der Reduktion geht das Pyrazol unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in Pyrazolin,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2$ , über. Denkt man sich in diesem eine  $=\text{CH}_2$ -Gruppe durch die  $=\text{CO}$ -Gruppe ersetzt, so resultirt das Pyrazolon  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$

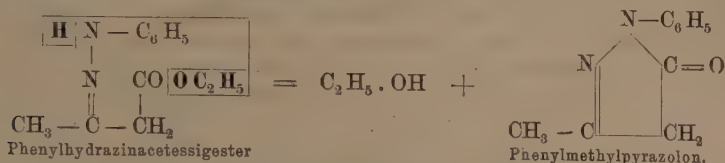


Beim Vermischen von Phenylhydrazin mit Acetessigester bildet sich unter Wasserabspaltung zunächst ein öartiges Produkt, wahrscheinlich der Phenylhydrazinacetessigester,

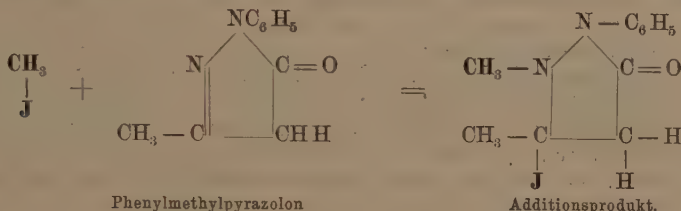




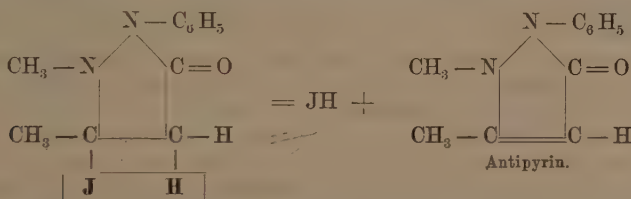
welcher beim Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol einen Abkömmling des Pyrazols, das „Phenylmethylpyrazolon“,  $C_{10}H_{10}N_2O$ , liefert.



Das Phenylmethylpyrazolon ist derjenige Körper, welcher früher als „Monomethyloxychinizin“ bezeichnet wurde. Erhitzt man dasselbe in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl, so wird Antipyrin gebildet, indem zunächst ein Molekül  $\text{CH}_3\text{J}$  addirt wird:



und das so entstandene Additionsprodukt unter Abspaltung von Jodwasserstoff in Dimethylphenylpyrazolon (= Antipyrin) und Jodwasserstoff zerfällt, bez. jodwasserstoffsaures Antipyrin bildet.



**Eigenschaften.** Das Antipyrin gelangt in den Handel in Form eines beinahe geruchlosen weissen Krystallmehles; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann es auch in wohlausgebildeten grösseren säulenförmigen Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei  $113^\circ \text{C}$ . In Wasser ist es — im Gegensatz zu dem Phenylmethylpyrazolon oder Oxy-methylchinizin sehr leicht löslich; 1 Th. Antipyrin löst sich schon in weniger als dem gleichen Gewicht kalten Wassers auf. 1 Th. Antipyrin löst sich ferner auf in etwa 1 Th. Alkohol, ebenso in 1 Th. Chloroform, dagegen erst in 50 Th. Aether.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Antipyrin eine wohlcharakterisirte Base und giebt als solche die für diese Körperklasse charakteristischen Reaktionen. Beispielsweise vereinigt es sich mit Säuren durch direkte Addition zu Salzen, die denen des Ammoniaks analog konstituiert sind. Abweichend von anderen Basen zeigt das Antipyrin das bemerkenswerthe Verhalten, gegen Lackmuspapier neutral zu sein.

In wässriger Lösung zeigt das Antipyrin zwei sehr charakteristische Reaktionen, welche seine Identificirung ungemein erleichtern.

Durch Eisenchlorid wird es tiefroth gefärbt (s. unten). Die Reaktion ist noch bei einer Verdünnung des Antipyrins von 1:100 000 wahrnehmbar.

Durch salpetrige Säure entsteht in der verdünnten Lösung eine blau-grüne Färbung, in concentrirten Lösungen eine Ausscheidung grüner Krystalle. Die Reaktionsgrenze liegt bei einer Verdünnung von 1:10 000. Die Grünfärbung wird bedingt durch Bildung von Isonitrosoantipyrin,  $C_{11}H_{11}N_3O_2$ .

Ausserdem giebt es mit Gerbsäure ein schwerlösliches Tannat, überhaupt mit der Mehrzahl der sog. allgemeinen Alkaloidreagentien Fällungen.

**Prüfung.** Das Arzneibuch beschreibt das Antipyrin als farblose tafelförmige Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruche und mild-bitterem Geschmack. Der Schwerpunkt ist, da das Antipyrin in Form eines krystallinischen Pulvers in den Handel gelangt, auf die Farblosigkeit und Geruchlosigkeit, sowie auf den milden bitteren Geschmack zu legen, da in Frankreich und in der Schweiz Produkte erzeugt werden, welche nicht farblos sind, bisweilen deutlich (nach Petroläther) riechen und nicht milde schmecken. Der Schmelzpunkt liege bei 113°; unreine Präparate schmelzen in der Regel niedriger.

Als Identitätsreaktionen führt das Arzneibuch folgende auf:

1) Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 = 100) giebt mit Gerbsäurelösung eine reichliche weisse Fällung des schon erwähnten Tannates.

2) 2 cem der wässrigen Antipyrinlösung (1 = 100) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün gefärbt, nämlich in Folge Bildung von Isonitroso-Antipyrin. An Stelle von rauchender Salpetersäure kann man auch ein Gemisch von Kaliumnitrit und Essigsäure anwenden. Erhitzt man die grüne Flüssigkeit zum Sieden und fügt nun einen weiteren Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu, so geht die grüne Färbung in roth über, und zwar in Folge tiefergehender Zersetzung.

3) 2 cem einer wässrigen Antipyrinlösung (1 = 1000) geben mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung (s. vorher) eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen konc. Schwefelsäure in hellgelb<sup>1)</sup> übergeht.

Von Prüfungen auf Verunreinigungen sind, ausser den zu Eingang dieses Abschnittes angegebenen physikalischen, die nachstehenden aufgeführt:

1) Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 = 2) sei neutral, farblos, frei von scharfem Geschmacke und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Dadurch wird gefordert die Abwesenheit von freier Säure, bez. alkalisch reagirenden Substanzen, ferner harzigen und färbenden Verunreinigungen und von Metallen. 2) Beim Verbrennen auf dem Platinbleche hinterlasse 0,5 bis 1 g Antipyrin keinen feuerbeständigen Rückstand, welcher natürlich aus unorganischen Verunreinigungen bestehen würde.

**Aufbewahrung.** Das Arzneibuch hat das Antipyrin den indifferenten, also ohne besondere Vorsicht aufzubewahrenden Arzneistoffen zugetheilt. In diesem Vorgehen liegt eine gewisse Inkonsequenz gegenüber anderen Mitteln, gegen welche schärfer vorgegangen wurde, obgleich ihre Resorption bei weitem schwieriger erfolgt. Vergl. unter Phenacetin.

Da Antipyrin in reinem Zustande nicht besonders lichtempfindlich ist, so bedarf es bezüglich seiner Aufbewahrung keiner besonderen Vorschriften.

<sup>1)</sup> Die Angabe über die Entfärbung der rothgefärbten Flüssigkeit durch concentrirte Schwefelsäure soll Verwechslungen mit anderen Präparaten verhüten. Schweissinger hat darüber folgende Angaben gemacht:

Ein Tropfen Eisenchloridlösung ruft in 2 cem einer  $\frac{1}{10}$  procentigen Antipyrinlösung eine stark rothbraune Färbung hervor, welche auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure verschwindet, während unter gleichen Verhältnissen

Karbolsäure blau	auf Zusatz von Schwefelsäure	schwachgelb
Salicylsäure violettblau	" " "	farblos
Resorcin blau	" " "	gelbbraun
Kairin {	zuerst hellbraun	" " "
	dann schmutzig dunkelbraun	" " "
Antipyrin rothbraun	" " "	farblos
Chinin farblos	" " "	farblos

wird.

**Anwendung.** Das Antipyrin wird innerlich als Antipyreticum bei fieberhaften Zuständen (febris intermittens und recurrens) gegeben und setzt in Gaben von 4–6 g die Temperatur um 1,5–3° C. herab, nur in seltenen Fällen bleibt die Wirkung aus. Indessen verursacht es nicht selten Erbrechen und die Entstehung von Exanthemen, welche jedoch nach einigen Tagen zu verschwinden pflegen. — Gegen Malaria wirkt Antipyrin nicht. Dagegen ist es mit Erfolg bei Gelenkrheumatismus angewendet worden. Aeusserlich angewendet, zeigt es antiputride (fäulnishemmende) und hämostatische (blutstillende) Eigenschaften und soll in letzterer Beziehung sogar Eisenchlorid und Ergotin übertreffen. Ausserdem ist es ein Antineuralgicum.

Bei subkutaner Anwendung soll es nach Germain-Sée in der Nähe der Injektionsstelle schmerzstillend wirken, ohne die unangenehmen Nebenwirkungen des Morphiums zu zeigen.

Die Dosis ist für Erwachsene 3–4 mal täglich 2–3 g, für Kinder 3–4 mal täglich 0,2–0,5–0,8 g.

Da Antipyrin mit einer ganzen Anzahl vielbenutzter Arzneimittel nicht erwartete Aenderungen eingeht, so beachte man folgende Winke:

1. Man vermeide es, Antipyrin mit Substanzen zusammenzubringen, welche salpetrige Säure enthalten oder entwickeln können, z. B. Amylium nitrosum und Spiritus Aetheris nitrosi, andernfalls kann sich das grüne Isonitroso-Antipyrin bilden. Das letztere wird von einigen für ungiftig erklärt, andererseits ist behauptet worden, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Antipyrin neben Isonitroso-Antipyrin auch kleine Mengen Blausäure entstehen.

2. In Gemischen von Antipyrin mit Quecksilberchlorür (Calomel) soll eine organische, sehr giftige Quecksilberverbindung entstehen.

3. Antipyrin und Karbolsäure fällen sich schon in verdünnten Lösungen gegenseitig aus; es scheidet sich eine ölige Masse aus. Man verordne diese beiden also nicht zusammen.

4. Antipyrin und Natriumsalicylat, in Pulverform zusammengerieben, giebt nach einiger Zeit eine schmierige Masse. In Lösungen scheinen beide Substanzen nicht aufeinander einzuwirken.

5. Antipyrin und Chloralhydrat geben beim Zusammenreiben eine ölige Flüssigkeit, welche die Reaktionen ihrer Komponenten nicht mehr zeigt. Ebenso giebt Antipyrin und  $\beta$ -Naphtol eine feuchte Mischung.

6. Gerbsäure fällt Antipyrin aus seiner Lösung als Tannat.

7. Dagegen erhöht Antipyrin die Auflöslichkeit des Coffeins und der Chininsalze in Wasser.

Von Derivaten des Antipyrins, welche man versuchte, an dessen Stelle zu setzen, seien folgende erwähnt:

*Antipyrinum citricum* wird aus Missverständniss zuweilen verordnet, aber fabrikmässig nicht dargestellt, weil kein Bedürfniss vorliegt, Antipyrinsalze darzustellen. Der Apotheker setze das citricum in Klammern und gebe Antipyrin ab.

*Antipyrinum salicylicum* (Salipyrin) ist Antipyrinsalicylat. Weisse Krystalle, in Wasser schwer löslich, Schm.-P. 91,5°.

*Hypnal*, ein Kondensationsprodukt von Antipyrin mit Chloral, von L. Reuter zuerst dargestellt.

*Tussol*, mandelsaures Antipyrin, *Antipyrinum amygdalicum*,  $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_8H_8O_3$ , wird durch Verbindung von 188 Th. Antipyrin mit 152 Th. Mandelsäure dargestellt. Insbesondere gegen den Keuchhusten der Kinder empfohlen.

*Migrinin* ist ein Gemenge von Antipyrin, Coffein und Citronensäure, und wird in Gaben von etwa 1 g gegen Migräne empfohlen.

**Physiologisches.** Ueber die Schicksale, welche das Antipyrin im Organismus erleidet, ist Sicheres bis jetzt nicht ermittelt worden. Nach Umbach und v. Nencki wird nach Antipyringebrauch beim Menschen die gepaarte Schwefelsäure (Aetherschweifelsäure) nur wenig, bei Hunden dagegen in deutlicher Weise vermehrt. Nach Schweissinger scheint es, als ob ein Theil des Antipyrin unverändert in den Urin übergehe; wenigstens gab der Urin nach Einnahme von 1 g Antipyrin nach Verlauf von 1 Stunde mit Eisenchlorid Rothfärbung, nach 24 Stunden blieb dieselbe aus. Enthält der Urin wenig Antipyrin, so wird er zunächst zur Sirupskonsistenz eingedampft und der Rückstand mit absolutem Aether ausgeschüttelt. Entfärbung des Urins durch Thierkohle vor dem Eindampfen erleichtert die Wahrnehmung der Reaktion.

**Tolypyrin** ist Antipyrin, welches an Stelle des Phenylrestes den Tolyrest  $C_6H_4 \cdot CH_3$  enthält. Formel  $C_{11}H_{11}(CH_3)N_2O$ . Schm.-P. 136–137°.

*Tolysal* ist das salicylsaure Salz dieser Base. Schm.-P. 101–102°.



Antipyrin ist dem Verkaufe durch die Drogisten sowie dem Handverkaufe der Apotheken entzogen. Arzneien, welche Antipyrin enthalten, dürfen ohne erneutes ärztliches Recept nur dann wiederholt abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge des verschriebenen Antipyrins nicht mehr als 1,0 g oder die Einzelgabe nicht mehr als 0,5 g beträgt.

## Apomorphinum hydrochloricum.

**Apomorphinhydrochlorid.** Salzsaures oder chlorwasserstoffsäures Apomorphin. **Apomorphinhydrochlorat.** Chlorhydrate d'apomorphine. **Hydrochlorate d'apomorphine.** Hydrochlorate of apomorphia. **Muriat of apomorphia.**

Weisse oder grauweisse Kryställchen, mit etwa 40 Theilen Wasser oder Weingeist neutrale Lösungen gebend, in Aether und Chloroform fast unlöslich. An feuchter Luft, besonders unter Mitwirkung von Licht, färbt sich das Salz bald grün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Die Lösung in überschüssiger Natronlauge färbt sich an der Luft bald purpurroth und allmählich schwarz. Der durch Natriumbikarbonatlösung in der wässerigen Lösung des Salzes hervorgerufene Niederschlag färbt sich an der Luft sehr bald grün; er wird dann von Aether mit purpurvioletter, von Chloroform mit blauvioletter Farbe gelöst. Silbernitratlösung wird von der mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Lösung des Salzes sofort reducirt.

Die wässerige Lösung des Salzes sei farblos oder doch nur wenig gefärbt; ein Präparat, welches mit 100 Theilen Wasser eine smaragdgrüne Lösung giebt, ist zu verwerfen. Beim Schütteln des trockenen Salzes mit Aether darf letzterer gar nicht oder doch nur blassröthlich gefärbt werden. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,02 g. Grösste Tagesgabe 0,10 g.

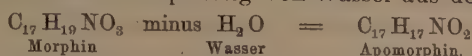
**Geschichtliches.** Matthiessen und Wright erhielten 1869 beim Erhitzen von Morphin, wie auch von Codem, mit concentrirter Salzsäure ein Morphinderivat, welchem sie den Namen „Apomorphin“ gaben (*ἀπό*, griech., entspricht dem lateinischen a, ab, also entstanden, hervorgegangen aus Morphin) (Proceedings of the Royal Soc. 1869. Ann. der Chem. Suppl. VII).

Die Englischen Aerzte Gee und Pierce erkannten ein Jahr später zuerst die Erbrechen erregende Wirkung dieses Morphinderivats. Die physiologische Wirkung desselben wurde von einer ganzen Reihe von Forschern näher studirt:

V. Siebert (Wagner's Arch. f. Heilkunde 1871), Riegel und Boehm (D. Arch. f. klin. Medicin 1872), M. Loeb (Berl. klin. Wochenschrift 1872), H. Koehler, L. Quehl, E. Harnack, Hager, E. Vallender, W. Hack, Reichert, Frömmler, Jurasz, Jürgensen, Rossbach u. A. veröffentlichten ihre Beobachtungen über die Wirkungen des Apomorphins in physiologischer und therapeutischer Beziehung. Diese Untersuchungen ergaben, dass dieses Alkaloid, subcutan injicirt, viel sicherer Erbrechen bewirke, als innerlich genommen, dass es, subkutan angewendet, viel rascher

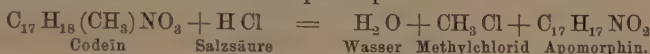
brechenenerregend wirke als Brechweinstein, Ipecacuanha und Kupfersulfat. Sie ergaben ferner die Bedeutung dieses Mittels als Expectorans, dass es insbesondere bei Pneumonien, Laryngitis, schleimigem Asthma, Bronchitis von grossem Werthe ist, um den stockenden Auswurf zu fördern und den Hustenreiz zu mildern.

**Bildung und Darstellung.** Der Vorgang der Bildung des Apomorphins aus Morphin besteht in einer Abspaltung von Wasser aus dem Morphinmolekül:



Diese Wasserabspaltung aus dem Morphinmolekül kann durch Einwirkung von Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf Morphin im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von ca. 140° C. bewirkt werden (Matthiessen und Wright) oder durch Erhitzen einer konzentrierten Morphinchlorhydratlösung mit einer konzentrierten Zinkchloridlösung auf 120–125° (Mayer).

Codein, welches ein Methyläther des Morphins ist, und welches aus letzterem synthetisch durch Einwirkung von Methyljodid und Aetznatron oder von methylschwefelsaurem Kalium dargestellt werden kann, liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° C. ebenfalls Apomorphin:



Zur Darstellung des Apomorphins schliesst man 1 Th. Morphin und 20 Th. konzentrierte Salzsäure in ein Glasrohr oder einen Autoklaven ein, so dass die Füllung  $\frac{1}{5}$  des Gefässes einnimmt, und erhitzt während 3 Stunden im Oelbade bei einer Temperatur von 140–150° C. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Gefässes mit luftfreiem Wasser verdünnt, mit Natriumbikarbonat übersättigt, der Niederschlag gesondert und mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, welche nur das Apomorphin, nicht aber etwa unverändert gebliebenes Morphin lösen. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der Aether- oder Chloroformlösung scheidet sich das Apomorphinhydrochlorid in Kryställchen aus. Durch Umkrystallisiren des gewonnenen Salzes aus Wasser wird die Ausbeute sehr reducirt, da der Luftsauerstoff mit grosser Schnelligkeit zersetzend auf das Apomorphin einwirkt. Siebert empfiehlt bei obigem Verfahren eine Salzsäure von höchstens 25 Proc. anzuwenden.

**Chemisches Verhalten des Apomorphins.** Dieses Alkaloid stellt in freiem Zustande eine amorphe Substanz dar, welche sich an der Luft (unter Sauerstoffaufnahme) schnell grün färbt. Es ist in Wasser etwas löslich, namentlich in kohlensäurehaltigem. Es löst sich ferner in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und zwar in reinem Zustande ohne Färbung auf. Die Lösungen des durch Oxydation veränderten Apomorphins in Wasser und Weingeist besitzen smaragdgrüne, die in Aether und Benzol purpurviolette, die in Chloroform blauviolette Färbung. Eine Lösung des Apomorphins in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure entzieht Aether der Lösung einen Farbstoff, welcher durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung und Fällen derselben mit Salzsäure in indigoblauen Flocken erhalten werden kann.

Die wässrige und weingeistige Lösung des reinen Apomorphins ist farblos, wird aber an der Luft in Folge von Oxydation bald grünlich. Mit Salpetersäure giebt Apomorphin eine blutrothe, mit konzentrierter Salzsäure eine bräunlichrothe Lösung. Die Apomorphinlösungen wirken besonders in der Wärme reducirend auf die Salze der edlen Metalle. Mit Goldchlorid entsteht purpurrother, mit Pikrinsäure, selbst in verdünnten Lösungen, ein gelber Niederschlag. Im Uebrigen giebt das Apomorphin mit fast allen Alkaloidreagentien Reaktionen.

Vom Morphin unterscheidet sich das Apomorphin zunächst durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und Weingeist, besonders aber durch die Löslichkeit in Aether, Chloroform und Benzol, in welchen Morphin fast unlöslich ist.

Das im Apomorphin etwa vorhandene Morphin hinterbleibt beim Auflösen in Chloroform als Rückstand, welcher sich mit Ferrichlorid in stark verdünnter Lösung bläut, während Apomorphin sich damit rosa färbt. Dagegen theilt es mit dem Morphin die Eigenschaft, in ätzenden Alkalien (mit Ausnahme des Ammoniaks) löslich zu sein, wahrscheinlich, weil es, wie das Morphin, eine Phenolgruppe enthält.

**Eigenschaften des officinellen Apomorphinhydrochlorids.** Dieses Salz bildet weisse, weissliche oder grauweisse Kryställchen, löslich in 30 Th. Wasser, circa 20 Th. Weingeist, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Amylalkohol. Im trockenen Zustande ist es ziemlich unveränderlich, im feuchten Zustande, oder mit feuchter Luft in Berührung, unterliegt es der Zersetzung unter Annahme einer grünen Färbung.

Die Formel des Salzes ist  $C_{17}H_{17}NO_3 \cdot HCl$ , das Molekulargewicht 303,5.

Die Grünfärbung, welche beim Stehen der wässrigen Lösung des Apomorphinhydrochlorids an der Luft auftritt, wird durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure oder Essigsäure zu der Lösung verhindert.

Es kommt auch ein amorphes Apomorphinhydrochlorid in den Handel, welches nicht officinell ist. Dasselbe ist leicht von dem krystallinischen zu unterscheiden, indem es meist eine grüne Färbung hat und unter dem Mikroskop hyaline, amorphe, gelbfärbige Massen dem Auge darbietet.

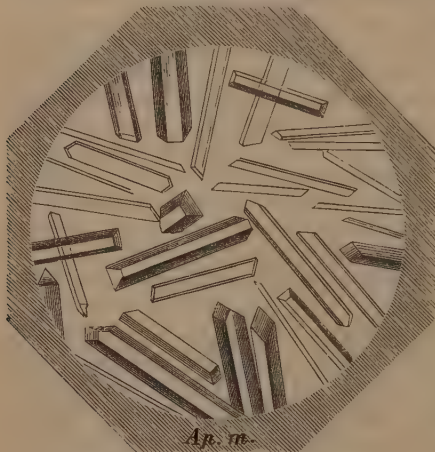


Fig. 64. Apomorphinhydrochlorid.



Fig. 65. Morphinhydrochlorid.

#### Prüfung des officinellen Apomorphinhydrochlorids.

1) Bei der mikroskopischen Betrachtung (s. Fig. 64) dürfen nur säulenförmige Krystalle, nicht aber amorphe Massen von amorphem Apomorphinhydrochlorid zu erkennen sein.

Beigemengtes Morphinhydrochlorid unterscheidet sich durch die weit kleineren spiess- und nadelförmigen Krystalle. (Fig. 65.)

2) Es werden etwa 0,02 g des Salzes mit  $\frac{1}{2}$  Tropfen Wasser befeuchtet und der Luft und dem Tageslichte ausgesetzt. Allmählich muss eine Grünfärbung eintreten.

3) Eine gleiche Menge des Salzes mit 2 Tropfen Salpetersäure auf einem Objektglase mit einem Glasstabe gemischt, muss eine blutrothe Färbung annehmen.

4) Eine gleiche Menge mit circa 2,5 cem Aetznatronlauge gemischt, muss eine klare Lösung ergeben, welche an der Luft purpurfarben, schliesslich schwarz wird.

5) Eine gleiche Menge übergiesst man mit 3—4 cem Aetzammon. Es muss



alsbald eine Purpurfärbung eintreten, und um so schneller, wenn man etwas erwärmt. Giebt man dazu 2—3 Tropfen Silberlösung, so wird das einflussende Silber sofort reducirt und schwarz gefällt. (Die Lösung in Aetznatron muss ebenfalls eine Silberreduktion bewirken.)

6) Eine gleiche Menge des Salzes mit Wasser und etwas Natriumbikarbonat versetzt, erfährt eine Fällung, welche mit Luft durchschüttelt eine grüne Farbe annimmt.

7) Eine Lösung von 0,05 g des Salzes, in 5 ccm destill. Wasser, welches vorher durch Aufkochen von einem etwaigen Luftgehalte befreit wurde, soll farblos oder fast farblos sein. Ist die Lösung smaragdgrün, so darf das Salz nicht in Anwendung kommen.

8) Verdünnt man einen Theil der oben bereiteten Lösung des Salzes (von 1 auf 100) auf das 40fache Volum mit destill. Wasser (somit auf 1 : 4000), so giebt die Lösung mit Goldchlorid noch einen deutlichen purpurrothen Niederschlag (von feinvertheiltem metall. Gold), welcher sich an der Luft braunroth färbt.

Ein anderer Theil der Lösung, auf das 200fache Volum (somit auf 1 : 20000) verdünnt, giebt mit Goldchlorid noch eine purpurrothe Färbung.

Die Proben 1, 3 und 5 dürften genügen, das officinelle Salz zu erkennen und seine gute Beschaffenheit festzustellen.

**Aufbewahrung.** Apomorphinhydrochlorid gehört zu den stark wirkenden, daher vorsichtig aufzubewahrenden Stoffen und wird wegen seiner Empfindlichkeit gegen die atmosphärische Luft, in kleine 1-Grammfläschchen vertheilt, verkorkt und versiegelt in eine Büchse eingestellt, aufbewahrt. Obgleich Apomorphinhydrochlorid zu den starken Giften gehört und wohl neben Atropin seinen Stand haben müsste, so wird ein Vergreifen und Verwechseln nicht so leicht stattfinden, indem der Vorrath gewöhnlich ein sehr geringer ist und die Vertheilung in sehr kleine Fläschchen den Dispensirenden auf den Charakter des Präparates aufmerksam machen würde.

Wesentlich ist, dass das Salz trocken ist; zwischen Fliesspapier gepresst darf es keine erkennbare Feuchtigkeit abgeben. Ein feuchtes Salz verdirbt trotz aller Vorsorge. Es ist zweckmässig, die kleinen gut geschlossenen Fläschchen in ein Hafenglas einzusetzen, einen Bausch Baumwolle darauf zu legen, diesen Bausch mit einem Gramm Aether zu befeuchten und dann das Hafenglas dicht geschlossen in die Standbüchse einzusetzen. In dieser Weise hält sich das Salz über Jahr und Tag unverändert.

**Wirkung und Anwendung.** Das Apomorphin hat keine narkotischen Eigenschaften mehr. In kleineren Gaben wirkt es nervenerregend, durch grössere Gaben erfolgt eine Lähmung des Gehirns und der Medulla oblongata.

Zu hervorragender Bedeutung ist das Apomorphin durch seine brechenerregende Wirkung gelangt. Diese Wirkung ist auf die Erregung des centralen Nervensystems zurückzuführen. Es zeichnet sich vor anderen Brechmitteln dadurch aus, dass es sich subkutan anwenden lässt, wobei es an der Injektionsstelle höchst selten Entzündungen veranlasst, und dass die Wirksamkeit in viel kürzerer Zeit eintritt (in 5—15 Minuten) wie bei den gebräuchlicheren anderen Brechmitteln.

Chloroform und Chloral setzen die Brechwirkung des Apomorphins erheblich herab (Coyne und Budin).

Vom Magen aus wirkt es langsamer und unzuverlässiger wie nach subkutaner Injektion, so dass dem Magen kein direkter Antheil an der Brechwirkung zugeschrieben werden kann.

Durch seine Eigenschaft, die Sekretion der Schleimdrüsen der Respirationsorgane zu vermehren, ist das Apomorphin als Expektorans zu weiterer Bedeutung gelangt.

Es wurde ferner durch Apomorphininjektionen eine Hemmung epileptischer Anfälle konstatiert (Riegel und Vallender).

Dosirung. Als Emeticum wird Apomorphinhydrochlorid zu 0,005 bis 0,01 g in wässriger Lösung subkutan gegeben.

Als Expektorans und den Hustenreiz milderndes Mittel wird es zu 0,005 bis 0,01 g in Einzelgaben 3—4stündlich innerlich angewendet. Im Durchschnitte genügt eine

Tagesgabe von 0,03 g bei Kindern und 0,06 g bei Erwachsenen. Das Arzneibuch giebt als grösste Einzelgabe 0,02 g, als grösste Tagesgabe 0,10 an. Vergl. Pharm. Ztg. 1892. 202.

In Klystierform wirken 0,1 g bis 0,2 g brechenenerregend.

Die Anwendung des Apomorphins hat bei Kindern schon einigemal unangenehme Folgen gehabt, indem Kollapszustände durch dasselbe hervorgerufen wurden. Diese Erfahrungen und die leichte Zersetzlichkeit des Präparates mögen die Ursachen sein, dass das Apomorphin weniger häufig angewendet wird, wie dasselbe seinen übrigen werthvollen Eigenschaften nach verdiente. Die Zersetzlichkeit wird übrigens durch Zusatz verdünnter Säuren wesentlich verringert, das Gleiche gilt von einer Zuckerlösung, welche, wie Blaser konstatirte, die 1procentige wässrige Lösung sehr gut konservirt.

Die Jurasz'sche *Mixtura expectorans* wird zusammengesetzt: R Apomorphini hydrochlorici 0,01 (—0,03), Aquae destillatae 120,0, Acidi hydrochlorici guttas 5 und Syrupi simplicis 30,0. M. D. S. Zweistündlich einen Esslöffel.

Zu Injektionen als Brechmittel wird es in folgender Weise gegeben: R Apomorphini hydrochlorici 0,1, Aq. dest. 10,0, S. zu subkutanen Injektionen, Brechmittel,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Pravaz'sche Spritze voll bei Erwachsenen.

Apomorphin (nebst seinen Salzen) ist dem Verkauf durch die Drogisten, sowie dem Handverkaufe der Apotheken entzogen. Arzneien, welche Apomorphin enthalten, dürfen ohne erneutes ärztliches Receipt nur dann wiederholt abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge des verschriebenen Apomorphins oder Apomorphinsalzes nicht mehr als 0,02 g oder die Einzelgabe nicht mehr als 0,01 g beträgt.

## Aquae destillatae.

### Destillirte Wässer.

Die destillirten Wässer sollen den Geruch und den eigenthümlichen Geschmack der flüchtigen Bestandtheile derjenigen Substanzen haben, aus welchen sie bereitet sind.

Vor der Abgabe sind sie zu filtriren. Schleimige und gefärbte Wässer sind zu verwerfen. — Die destillirten Wässer dürfen durch Mischung mit Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung nicht erleiden.

**Geschichtliches.** In den Werken des Joh. Actuarius, eines Hofarztes zu Konstantinopel im 13. Jahrhundert, werden einige über Arzneisubstanzen destillirte Wässer, deren Zahl bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in den Dispensatorien über alles Maass zunahm, bereits erwähnt. Die aus Vegetabilien bereiteten destillirten Wässer stellte man meist dadurch her, dass man das frische saftige Vegetabil zerschnitt und zerquetscht unter Zusatz von Wasser in einen Glaskolben gab und nun durch Erhitzen im Sandbade den wässerigen Theil abdestillirte.

Die allgemeinen Anforderungen, welche das Arzneibuch unter obiger Ueberschrift an die „destillirten Wässer“ stellt, beziehen sich in erster Linie selbstverständlich auf die fünf durch Destillation darzustellenden Wässer des Arzneibuches, sie werden aber folgerichtig auch auf die zwar nicht im Arzneibuche behandelten, aber doch in den Apotheken vorrätig gehaltenen destillirten Wässer überhaupt zu übertragen sein.

Die **Destillation** kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden, entweder über freiem Feuer oder durch Dampf.

1. Destillation über freiem Feuer. Den hierzu am häufigsten benutzten einfachen Destillirapparat veranschaulicht Fig. 66. *a* ist die Destillirblase aus Kupfer,

*bb* der Helm mit Uebergangrohr, *c* der Feuerungsraum mit Rost, *d* das Aschenloch, *ee* der Kühlapparat mit einer Kühlschlange von reinem Zinn. Das kalte Kühlwasser tritt am Boden in das Kühlfass und fliesst erwärmt bei *m* ab. Das Destillat wird in einer Flasche, „Vorlage“ genannt, aufgefangen.

In diese Blase *a* giebt man die Droge und das Wasser. Wird dieses in's Kochen gebracht, so steigt der mit den flüchtigen Antheilen der Droge beladene Wasserdampf durch den Helm *b* in die Kühlschlange *b*; er wird hier abgekühlt, verdichtet sich zu tropfbarem Wasser, welches durch das Ausflussrohr in die Vorlage rinnt, und sich in derselben ansammelt.<sup>1)</sup>

Bei Gebrauch dieses Apparates hat man folgende Umstände wohl zu beachten:

1. dass die Mischung von Vegetabil und Wasser hinreichend dünnflüssig ist, damit sie sich nicht am Boden der Blase festsetzt und anbrennt. Ehe man die Destillation in Gang bringt, rührt man deshalb den Blaseninhalt noch einmal um. Das Anbrennen ganz sicher zu verhüten, ist in dem Blasenraume die Anbringung eines siebförmig durchlöchernten, kupfernen Diaphragma, auf welches das Vegetabil aufgeschüttet wird, zu empfehlen.

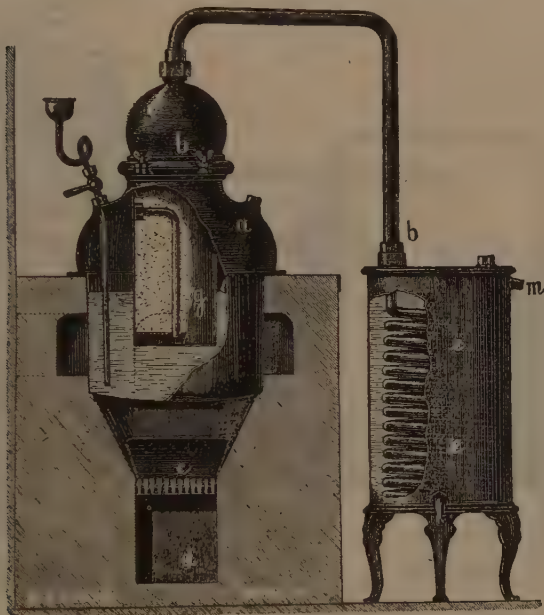


Fig. 66.

2. Ein grosser Theil solcher Mischungen, besonders diejenigen, welche Eiweissstoffe (Schleim) enthalten, und unter diesen vorzugsweise die Blumen, haben grosse Neigung, beim ersten Aufkochen überzusteigen. Aus diesem Grunde darf die Blase mit Flüssigkeit nur halb oder bis zu  $\frac{2}{3}$  angefüllt sein. Jede Destillation wird unter allmählicher Verstärkung der Feuerung in Gang gebracht.
3. Die Abkühlung ist so zu regeln, dass das Destillat vollständig erkaltet, also nicht dampfend in die Vorlage abfliesst. Es ist eine alte Erfahrung, dass lebhaft destillirte, oder heiss und dampfend abfliessende Pflanzenwässer bei der Aufbewahrung nach kurzer Zeit schleimig werden.

In der Regel giebt man das Vegetabil mit dem Wasser gegen Abend in die Blase, befördert durch Umrühren die Mischung, setzt den Destillirapparat vollständig zusammen,

<sup>1)</sup> Um mit diesem einfachen Destillirapparat auch Dampf-Destillationen ausführen zu können, wird die mit Siebboden und Dampfrohr versehene „Einsatzblase“ *g* eingehängt. Der Dampf wird in der Blase *a* entwickelt, die Droge kommt auf den Siebboden der Einsatzblase *g*.



indem man den Helm aufsetzt und diesen mit dem Kühlgefäß verbindet, sowie die Vorlage anlegt. Die Fugen werden entweder durch Pappringe und Verschraubung der Flanschen oder durch ein Lutum, aus Leinmehl, Roggenmehl und Wasser gemischt, geschlossen. Dieses Lutum wird mit genässten Fingern angedrückt und geglättet. Am anderen Morgen wird der Blaseninhalt mittels eines Stabes, den man durch den Tubus der Blase steckt, nochmals umgerührt, die Blase geheizt und die Destillation ausgeführt.

**2. Dampf-Destillation.** Eine andere Destillirmethode besteht darin, dass man aus einem Kochgefäß Wasserdampf in die Destillirblase, welche mit dem Vegetabil beschickt ist, leitet. Der Wasserdampf nimmt die flüchtigen Stoffe aus letzterem auf und tritt in den Kühlraum etc.

Diese Methode ist nur anwendbar, wenn man einen Dampfapparat hat, in welchem der Wasserdampf eine wenigstens um  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre höhere Spannung erlangen kann. Wasserdämpfe von gewöhnlicher Spannung sind nicht hinreichend. Das Vegetabil wird mit Wasser durchfeuchtet auf einen siebförmigen Boden in der Blase geschichtet und

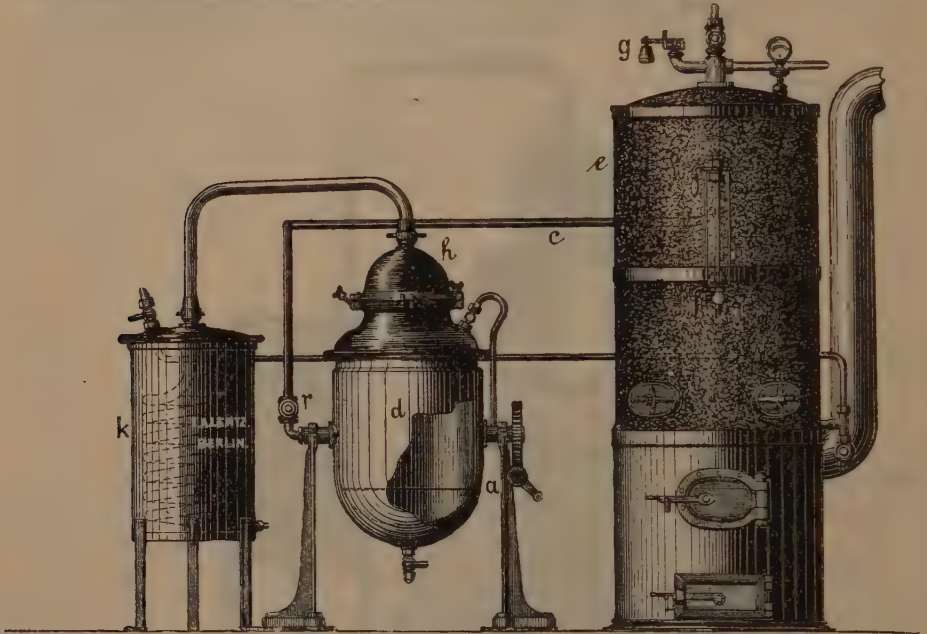


Fig. 67. e Dampfentwickler, g Sicherheitsventil, w Wasserstandsrohr, c Dampfrohr mit Absperrventil r, d Dampfeylinder mit Vorrichtung zum Umlegen behufs leichter Entleerung, h Helm, k Kühlapparat, a im Dampfeylinder ein Siebboden, auf welchen das angefeuchtete Vegetabil aufgeschichtet wird.

mittels eines Rohres der Dampf unterhalb des siebförmigen Bodens durch das Vegetabil geleitet. Wird letzteres trocken in die Blase gegeben, so bleibt in den meisten Fällen die Abtreibung der flüchtigen Stoffe eine unvollständige,<sup>1)</sup> Fig. 67.

Der im Kessel e entwickelte Dampf wird unter einem Drucke von circa  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre durch die Kräuterschicht in dem Cylinder d getrieben. Nachdem er die flüchtigen Theile der Droge aufgenommen hat, steigt er in das Kühlrohr k und läuft als Flüssigkeit verdichtet durch die Kühlschlangē in die Vorlage ab.

Die Vorlage ist stets eine Flasche und so geräumig, dass das ganze Destillat in ihr gesammelt werden kann. Das Destillat wird mit dem darin etwa schwimmenden flüchtigen Oele tüchtig durchgeschüttelt, einen bis zwei Tage an einem Ort von mittlerer Temperatur bei Seite gestellt und dann durch ein reines leinenes, vorher mit destillirtem Wasser angefeuchtetes Kolatorium gegossen. Zuweilen ist die Quantität des

<sup>1)</sup> Nach E. Dieterich erhält man bei der Gewinnung von ätherischen Oelen bessere Ausbeute, wenn man direkt mit Wasserdampf destillirt, ohne vorausgegangene Maceration.

ausgeschiedenen Oels beträchtlich genug, um sie zu sammeln und in den Gebrauch zu ziehen. Als Vorlage dient eine sogenannte Florentiner Flasche.

Im Uebrigen lassen sich allgemein gültige Vorschriften zur Darstellung destillirter Wasser nicht geben, da jede Droge eine besondere Behandlung erfordert, um ein möglichst gutes Destillat zu liefern.

**Eigenschaften.** Die destillirten Wasser sollen den eigenthümlichen Geruch und Geschmack derjenigen Substanzen haben, aus denen sie gewonnen wurden. Dieser Geruch und Geschmack ist nicht identisch mit den aus jenen Substanzen abgeschiedenen flüchtigen (ätherischen) Oelen. Diese nämlich stellen in der Hauptsache die in Wasser unlöslichen Antheile der flüchtigen Verbindungen dar, während die destillirten Wasser ausser diesen unlöslichen Oelen sehr wahrscheinlich auch noch lösliche flüchtige Bestandtheile enthalten, welche bei der Gewinnung der ätherischen Oele der Lage der Sache nach gar nicht gewonnen werden können.

Den frischdestillirten Wässern haftet in der Regel ein sogen. Blasen-geruch an, der seine Entstehung einer geringen Menge Ozon verdanken soll, welches sich bei dem Destillationsprocess angeblich bildet. Um den Blasen-geruch zu beseitigen, genügt es, das betreffende Wasser einige Tage in einer nicht ganz verschlossenen Flasche stehen zu lassen. Mit diesem Blasengeruch nicht zu verwechseln ist ein Geruch, welcher als dumpfig oder als muffig bezeichnet wird und der darauf zurückzuführen ist, dass die zur Destillation benutzten Drogen dumpfig waren, oder dass dieser Geruch dem Destillations-apparat in Folge mangelhafter Instandhaltung anhaftete.

Dass die destillirten Wasser klar sein sollen, verlangt das Arzneibuch nicht. Dagegen sollen sie vor der Abgabe filtrirt, d. h. von nicht gelösten flüchtigen Bestandtheilen oder geringen Bodensätzen befreit werden. Es ist zweckmässig, die Vorräthe vor dem Filtriren mehrere Tage bei 15° C. stehen zu lassen, damit sich das Wasser möglichst mit dem Oele sättigt. Das Filtriren geschehe durch angefeuchtetes Filtrirpapier.

Schleimige und gefärbte Wasser sind zu verwerfen. Diese Forderung ist dahin zu verstehen, dass zwar ein Wasser, welches schleimig ist, zu beanstanden wäre, dass dagegen die Abscheidung einiger Flöckchen bei sonst gutem Zustande des Wassers zu Bedenken keineswegs Veranlassung giebt. Aehnlich verhält es sich mit der zweiten Forderung. Die Wasser des Arzneibuches sind zwar sämmtlich ungefärbt, eine Anzahl anderer Wasser dagegen, wie Aqua Sambuci, Aq. Chamomillae, Aq. Melissae u. a., zeigen sehr häufig, ja regelmässig, schwache Gelbfärbung, ohne dass sich das Geringste gegen ihre Beschaffenheit einwenden liesse. — Die Forderung, betreffend das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, richtet sich gegen einen Gehalt an Kupfer, da Zinn, welches in Spuren wohl in jedem destillirten Wasser enthalten ist, bei dieser Prüfung übersehen wird.

**Aufbewahrung.** Wie die destillirten Wasser am zweckmässigsten aufzubewahren sind, darüber sind die Meinungen noch getheilt. Die einen halten den Abschluss der Luft, die anderen beschränktes Zutreten von Luft für vortheilhafter. Wir empfehlen, empfindliche Wasser in völlig geschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt, unter möglichstem Abschluss der Luft aufzubewahren. Der Aufbewahrungsort sei ein trockener Kellerraum, dessen Temperatur möglichst gleichmässig bei circa 15° C. verbleibt.

Von leicht verderbenden destillirten Wässern solche in concentrirtem Zustande vorrätzig zu halten, ist dem Apotheker unbenommen. Für die im Arzneibuche aufgeführten Wasser existirt dieses Bedürfniss — weil diese recht gut haltbar sind — nicht, wohl aber für eine Reihe weniger gut haltbarer Wasser. Ein zehnfach concentrirtes Wasser (Aqua decemplex) erhält man, wenn man von 100 Th. eines einfachen destillirten Wassers nach Zusatz von 2 Th. Weingeist 10 Th abzieht.

Die Darstellung sogen. destillirter Wasser aus ätherischen Oelen und Wasser ex tempore liefert keine mit den destillirten identischen Präparate und bleibt stets ein Nothbehelf, der nach Möglichkeit vermieden werden sollte. Am zweckmässigsten ist es noch, 1 g Oel mit 30 g Talcum venetum innig zu verreiben, dieses Gemisch alsdann mit 500—1000 g lauwarmen Wassers zu schütteln, hierauf durch ein genässtes Filter zu filtriren.

Da die Manipulation des Destillirens heute mehr oder weniger mit dem sogen. Dampfapparate des pharm. Laboratoriums im Zusammenhange steht, so seien hier über diesen wichtigen Apparat einige Bemerkungen angeschlossen.

### Dampfapparate.

Bis zu Anfang dieses Jahrhunderts wurden die Destillationen und die diesen nahestehenden Arbeiten des pharmaceutischen Laboratoriums mit völlig getrennten Einrichtungen ausgeführt: die Destillationen in der Destillirblase, welche nur diesem Zwecke diene, während Dekokte u. s. w. in einfachen Dekoktapparaten vorgenommen wurden. Zu Anfang dieses Jahrhunderts bestrebte sich Johann Beindorff in Frankfurt a. M. († 1833), in dem sog. „Dampfapparat“ einen Universal-Apparat zu schaffen, mit dessen Hilfe sich die meisten der in Frage kommenden Laboratoriumsarbeiten ausführen lassen sollten.

Die Einrichtung dieser Beindorff'schen Apparate war in der einfachsten Form ein mehr oder weniger grosser Wasserkessel von Kupfer mit daran befestigter Zinn-, später Messingplatte mit Oeffnungen zum Einsetzen einer Destillirblase aus Zinn und der Infundirbüchsen bez. eines Theekessels. Der Wasserkessel wurde in einen Ofen eingemauert und die Verbindung mit dem Kühlfass war mittels eines Zwischensatzes so eingerichtet, dass die Destillation je nach Belieben direkt aus dem Wasserkessel oder aus der eingesetzten Destillirblase geschehen konnte.

Die Hauptmängel, welche sich bald bei diesen Apparaten fühlbar machten, sind: die für manche Arbeiten unzureichende Temperatur des ungespannten Wasserdampfes und die Unzulänglichkeit der Kondensationsvorrichtung. In dem Maasse, als der Bedarf an destillirtem Wasser grösser wurde, stellte sich heraus, dass der Dampf nicht energisch genug in die Kühlschlange eintrat und in Folge dessen die Destillation zu schwach war. Ferner war es nicht möglich, mit dem nur wenig gespannten Dampfe in der zinnernen Blase eine Kräuterschicht zu durchdringen, so dass viele Destillationen unvollkommen blieben. Deshalb lenkten intelligente Fabrikanten ihr Augenmerk darauf, Apparate für gespannte Dämpfe einzurichten, weil 1. dadurch für alle Arbeiten eine höhere Temperatur zur Verfügung steht, und 2. die Dämpfe für die Destillationen oder gar zum Weiterleiten für den Gebrauch an einer anderen, ausserhalb des Apparats liegenden Arbeitsstelle die gehörige Energie besitzen.

Zu diesem Zweck sind verschiedene Konstruktionen ausgeführt worden, die alle von dem Gedanken ausgingen, die Einsatzgefässe des Beindorff'schen Apparates dampfdicht auf der Messingplatte zu befestigen, weil diese andernfalls vom gespannten Dampf gehoben werden würde. Dies ergab aber so umständliche Handgriffe und verlieh den Apparaten ein so schwerfälliges Aussehen, dass sie wenig in Aufnahme gekommen sind. E. A. Lentz in Berlin verliess deshalb dieses Prinzip und trennte die einzelnen Gefässe durch besondere an der Messingplatte dampfdicht befestigte Hülsen von dem Dampfraum. In diese Hülsen kann der Dampf ganz nach Belieben durch kleine Hähne eingelassen werden. Diese Apparate haben sich als verbesserte Beindorff'sche Apparate sehr gut bewährt, nur sind sie wegen der viel umständlicheren Herstellungsweise und des grösseren Metallaufwandes wesentlich theurer. Die genannte Firma hat daher in dem Bestreben, die alten Beindorff'schen Apparate in solche für gespannte Dämpfe umzuwandeln, sich im Jahre 1881 einen Verschluss patentiren lassen, mit dem alle Einsatzgefässe versehen sind, und welcher ermöglicht, im Apparat eine gewisse, für die meisten Arbeiten vollständig ausreichende Dampfspannung zu erzeugen, ohne dass die Gefässe gehoben werden und Dampf entweichen lassen. Mit dieser Einrichtung werden nun aber auch die mit Hülsen versehenen Apparate ausgerüstet, und da bei denselben auch der Vergrösserung der Kondensationsfähigkeit durch Verlängerung<sup>1)</sup> der Kühlschlange gehörige Aufmerksamkeit zugewendet worden

<sup>1)</sup> Die Vervollkommenung des Kühlapparates ist früher mit einer gewissen Nachlässigkeit behandelt worden, weil für die schwache Verdampffähigkeit des Dampfappa-



ist, so stellt ein solcher Apparat heut den auf das Vollkommenste verbesserten Beindorff'schen Dampfapparat dar, der allen Ansprüchen genügt, welche im Allgemeinen an einen guten Apparat gestellt werden können.

Was man von ihm gewöhnlich verlangt, ergibt Folgendes:

Der Apparat soll möglichst übersichtlich auf verhältnissmässig geringen Raum beschränkt sein, denn die Platzfrage wird bei Anschaffung eines Dampfapparates zunächst aufgestellt.

Ferner muss der Kessel, aus welchem Wasser destillirt werden soll, vor Verunreinigungen durch organische Stoffe möglichst geschützt sein.

Dann muss die Feuerungsanlage derartig sein, dass bei möglichst vollkommener Ausnutzung jedes Brennmaterials ein leichtes Anheizen und schnelle Dampfentwicklung erzielt werden kann.

Nicht immer sind es aber diese Anforderungen allein. Ist z. B. bei Neuanlagen genügend Raum vorhanden und handelt es sich um Apotheken grösserer Städte bez. grössere Geschäfte, so ist es zweckmässiger, die einzelnen Theile des Apparates, d. i. Dampferzeuger, Destillirapparat, Infundirapparat oder Decoctorium nicht in einem grossen Apparat zu vereinen, sondern getrennt von einander anzuordnen.

Erstens ist schon die viereckige Form, welche durch die Messingplatte bedingt ist, nicht günstig für einen Dampferzeuger für gespannte Dämpfe, weil die ebenen Wandungen im Vergleich zu cylindrischen bedeutend geringere Widerstandsfähigkeit besitzen. Sodann ist das Ein- und Ausheben der Schalen oder der Destillirblase unbequem, weil sie gross und schwer und in Folge der Grösse des Ofens nicht mehr leicht zugänglich sind. Ist aber der Dampfentwickler getrennt von den andern Apparaten, so kann er leicht auch für höhere Spannung stark genug gebaut werden, während der Abdampfapparat und der Destillirapparat jeder für sich bequem zugänglich nebeneinander aufgestellt werden können. Ein solcher Apparat bietet den ferneren Vortheil, dass die erzeugten Dämpfe nicht unnütz dazu verwendet werden, um die grosse Messingplatte und die übrigen Metalltheile zu erwärmen (wenn z. B. nur destillirt werden soll), was immer einen Verlust an Zeit und Kohlen bedingt, der um so fühlbarer wird, je grösser überhaupt die Anlage ist. Es ist zwar aus andern Gründen praktisch, wenigstens das Decoctorium mit dem Dampfessel wie früher verbunden zu lassen, weil die Oberfläche des letzteren auf diese Weise zweckmässig ausgenutzt wird, und diese Apparate haben sich auch bis jetzt vorzüglich bewährt, aber es leuchtet aus oben Gesagtem ein, dass für grössere Apothekenlaboratorien diejenige Einrichtung die vortheilhafteste ist, bei welcher der Dampfessel vollständig von den übrigen Apparaten getrennt und so kräftig konstruirt ist, dass er Dämpfe von höherer Spannung in geringer Zeit und mit wenig Kohlenaufwand erzeugen kann. Denn in diesem Falle ist im Kessel stets eine solche Temperatur aufgespeichert, dass sie durch einfache Rohrleitung jeder Zeit in den übrigen Apparaten, zum Abdampfen, zur Destillation oder zur Erwärmung eines Trockenschrankes dienstbar gemacht werden kann. Solcher Einrichtungen sind daher auch bereits viele in grossen Städten mit bestem Erfolg im Gebrauch und finden immer mehr Eingang. Die im Dampfessel vorhandene Spannung beträgt dabei in der Regel  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Atm. Ueberdruck, während bei den gewöhnlichen Dampfapparaten der Begriff: „gespannte Dämpfe“ nur so zu verstehen ist, dass die Spannung höchstens  $\frac{1}{2}$  Atm. Ueberdruck beträgt. Denn für die gewöhnlichen Arbeiten, d. h. zum Abdampfen, zur Bereitung von Decocten und Infusen sowie zur Wasserdestillation reicht eine Dampfspannung von  $\frac{1}{8}$  Atm. aus, nur nicht, wenn für vergrösserte Anlagen ein

rates meistens genügendes Kühlmaterial vorhanden war. Für die heut gebräuchlichen Apparate reicht dasselbe aber nicht aus, deshalb ist nicht allein die Kühlschlange länger gemacht, sondern auch die Kühlcylinder sind zweckmässiger eingerichtet, damit die Dämpfe auf ihrem Wege durch den Kondensationsapparat fortwährend mit frisch-geköhlten Flächen in Berührung kommen.

Natürlich ist der Verbrauch an Kühlwasser von der gewünschten Destillationsmenge abhängig, aber es ist ein Unterschied, ob ein grosser Theil des Kühlwassers ohne Wärmeaufnahme das Kühlfass wieder verlässt oder ob dafür gesorgt ist, dass jedes Wassertheilchen wirklich nutzbar gemacht wird, weil dadurch die Kosten für das Kühlwasser verringert werden. Das Kühlwasser verlässt daher bei zweckmässigen Konstruktionen den Kondensator mit ziemlich hoher Temperatur, woraus wiederum für den ganzen Apparat ein Nebenvortheil gezogen werden kann, wenn der Kühler mit sog. Vorrichtung zum Ueberdrücken versehen ist, d. h. um das heisse Wasser zur Speisung des Apparates zu benutzen.

stärkerer Dampfverbrauch stattfindet oder der Dampf zum Kochen grösserer Mengen Flüssigkeiten verwendet werden soll. Ein nennenswerther Mehraufwand an Brennmaterial zur Erzielung der höheren Dampfspannung findet dabei nicht statt, da erstens die dazu benötigte Wärmezufuhr nach Erreichung der Siedetemperatur überhaupt nicht gross ist, zweitens aber der Dampfentwickler ausschliesslich für seinen Zweck so konstruiert ist, dass eine weit grössere Ausnutzung des Brennmaterials stattfindet, als dies bei den gewöhnlichen Ofenapparaten möglich ist. Ist daher die Einrichtung für gespannte Dämpfe mit besonderem Dampfkessel in jeder Beziehung vorteilhaft, so ergibt sich häufig ihre Wahl bei der Neubeschaffung von selbst, wenn der Dampf noch andern Zwecken dienen soll, z. B. zur Heizung von Räumen, Erwärmung von Badewasser u. s. w., was natürlich bei den früheren Apparaten nicht möglich war.

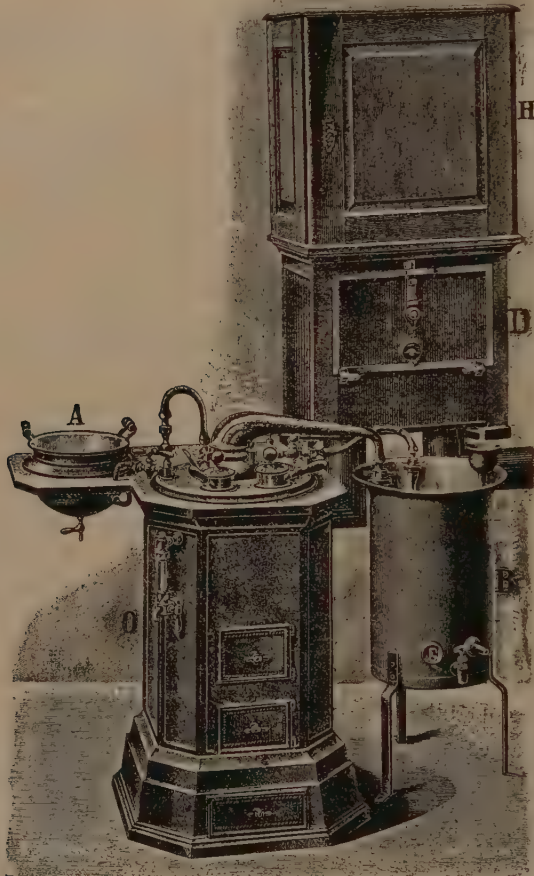


Fig. 68. Einfacher Dampfapparat im gusseisernen Ofen für Geschäfte bis 10000 Mk. Umsatz.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass für die Wahl eines geeigneten Dampfapparates verschiedene Gesichtspunkte massgebend sind. Im Allgemeinen wiederholen sich aber bestimmte Bedingungen; es soll daher hier eine kurze Beschreibung der jetzt gebräuchlichsten und als gut zu empfehlenden Dampfapparate folgen.

A. Einfache Dampfapparate für Geschäfte bis 15000 Mark (Fig. 68 und 69).

Der verbesserte Beindorff'sche Dampfapparat für gespannte Dämpfe mit Hülsen oder auch die durch Fig. 68 und 69 dargestellten einfachen Apparate sind für solchen Zweck in den meisten Fällen ausreichend. Bei Weglassung der Hülsen muss der Apparat aber mit einer Einrichtung versehen sein, durch welche die Einsatzgefässe auf der



Messingplatte gegen das lästige Klappern festgehalten werden, um die Möglichkeit zu haben, wenigstens mit einigermaßen gespanntem Dampf arbeiten zu können. Der Lentz'sche Verschluss, aus den beigefügten Zeichnungen Fig. 70 klar verständlich, hat sich zu diesem Zweck vorzüglich bewährt. Er liegt innerhalb der Messingplatte, von aussen unsichtbar und gestattet das Ein- und Ausheben der Gefässe in derselben bequemen Weise wie gewöhnlich. Eine kurze Seitenbewegung bewirkt oder löst den Verschluss.

Fig. 68 stellt einen solchen einfachen Dampfapparat im gusseisernen Ofen dar, derselbe besteht aus einem cylindrischen Wasserkessel von Kupfer mit aufgenieteter Messingplatte. In derselben befindet sich die Destillirblase von Zinn von circa 10 Liter und 2 Infundirbüchsen. Seitlich, in der Deckplatte hängend, ein Abdampfapparat A mit Einsatzkesseln von 4 Litern. An der anderen Seite des Ofens befindet sich der Kühlapparat

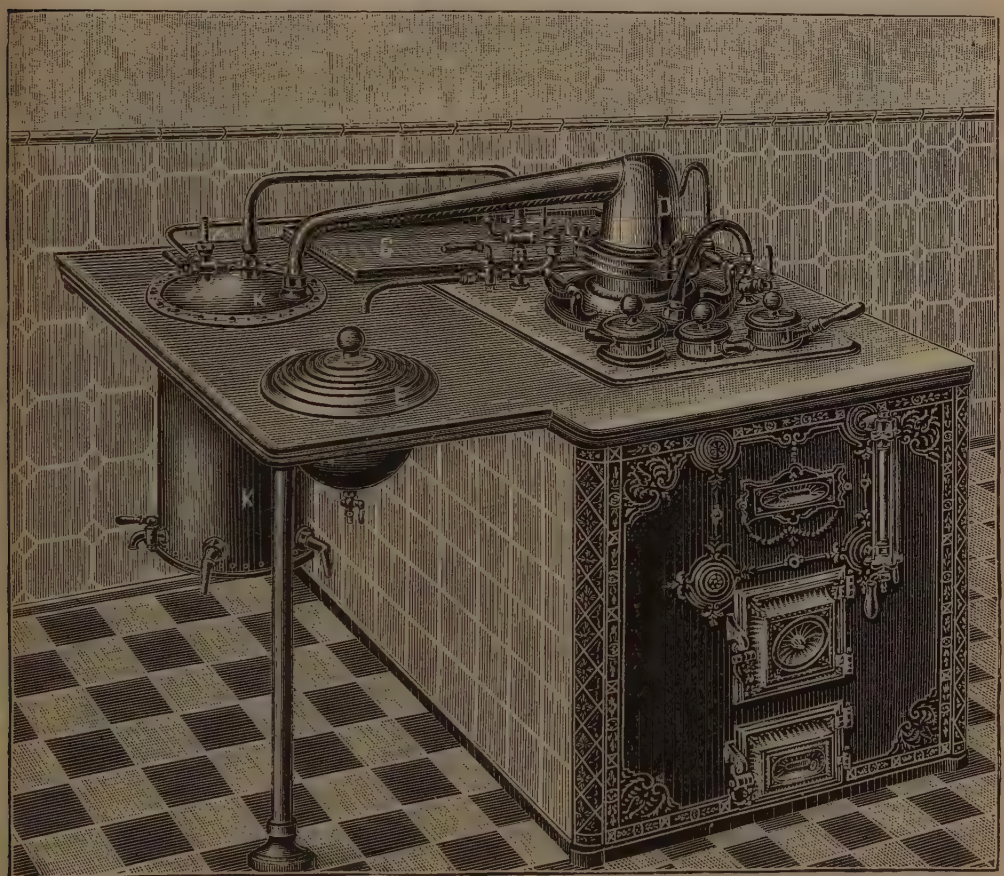


Fig. 69. Einfacher Dampfapparat im gemauerten Ofen für Geschäfte bis 15000 Mk. Umsatz.

und hinter demselben der durch die abgehenden Feuergase oder, wenn der Apparat nicht benutzt wird, durch eine Petroleumlampe heizbare Trockenschrank mit eisernem Digestorium *D* und Holzschrank *H* mit 4 Horden.

Preis des Dampfapparates mit Einsatzgefässen Mk. 425,

" " Trockenschrankes

70.

Fig. 69 stellt einen etwas grösseren verbesserten einfachen Beindorff'schen Dampfapparat mit gemauertem Ofen dar; derselbe besteht aus dem kupfernen, vierseitigen Wasserkessel von circa 90 Liter Inhalt mit aufgenieteter Messingplatte *A*, welche in eine gusseiserne Rahmenplatte *B* zur Abdeckung des Ofens eingepasst ist. Die Messingplatte enthält eine grosse Öffnung von 31,5 cm Durchmesser für die Destillirblase und drei für Infundirbüchsen *J*.



Die Ofenplatte hat an der hinteren Seite ein Sandbad und dient auch zur Aufnahme des Abdampfapparates *E* und des Kühlapparates *K*.

Das Mauerwerk des ganzen Apparates wird gewöhnlich mit Mettlacher Platten bekleidet.

Als Zubehör werden zu diesem Apparat Fig. 69 geliefert:

1 Destillirblase von Zinn, circa 16 Liter Inhalt,

3 Infundirbüchsen von 1000, 500, 400 g Inhalt,

1 Einsatzkessel von Zinn, 8 Liter Inhalt,

1 Einsatzkessel von Porzellan, 6 Liter Inhalt,

3 messingene Schlussdeckel, 1 Satz Einlegeringe.

Sämmtliche Einsatzgefässe von Metall sind mit dem Lentz'schen Verschluss versehen, sodass die Erzielung einer gewissen Dampfspannung möglich ist.

Der Preis dieses Dampfapparates mit Ausschluss des Trockenschrankes und des Mauerwerks ist circa Mk. 750. Der Trockenschrank kostet circa Mk. 150.

Der Kohlenverbrauch hängt sehr vom Material und von der Aufmerksamkeit des Arbeiters ab. Im Allgemeinen kann man 15—25 kg guter Kohle pro Tag rechnen. Die Leistungsfähigkeit, d. h. die Menge des zu erzeugenden destillirten Wassers ist ebenso verschieden. Sie beträgt im Maximum etwa 50 Liter täglich. Hierbei ist immer zu berücksichtigen, dass eine grosse Menge des verdampften Wassers gar nicht aus dem Apparat herauskommt, sondern an den grossen Metallwänden immer wieder condensirt wird.<sup>1)</sup>

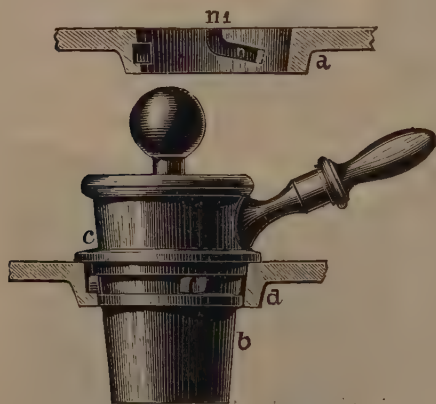


Fig. 70. Lentz'scher Verschluss an Einsatzgefässen für Dampfapparate.

B. Dampfapparat mit besonderem Dampfentwickler für Geschäfte von 15000 bis 30000 Mk. Umsatz. Hierfür sollten nur Apparate für gespannte Dämpfe gewählt werden, welche durch Vorhandensein eines besonderen Dampf-erzeugers die Garantie bieten, dass man jederzeit wirklich gespannten Dampf zur Verfügung hat. Will man aus Mangel an Raum, oder um einen billigeren Apparat zu haben, den Dampfessel mit dem Decoctorium verbinden, so ist der auf Seite 321 dargestellte Apparat B, Fig. 71, als gut zu empfehlen. Mit diesem Apparat lassen sich folgende Arbeiten vornehmen: Abdampfung, Bereitung von Dekokten und Infusen, Darstellung von destillirtem Wasser und Pflanzenwässern. Auch Bittermandelwasser lässt sich damit herstellen, weil durch den Patentverschluss die Möglichkeit

gegeben ist, eine genügende Dampfspannung zu erzeugen, um die Flüssigkeitssäule in der Einsatzblase zu überwinden. Für Sirupe und Pflaster reicht die Dampfspannung von  $\frac{1}{2}$  Atm., welcher Druck durch das für Preussen amtlich vorgeschriebene Sicherheits- oder Standrohr bedingt ist, nur aus, wenn der Kochkessel D durch einen Thondeckel geschlossen wird.

Derselbe besteht aus dem selbstständigen, stark gebauten und mit 3 Atm. Druck geprüften, cylindrischen Dampfessel von 100 Liter Inhalt, der mit der Decoctoriumplatte A fest verschraubt ist. Diese enthält 3 Oeffnungen für Infundirbüchsen und Theekessel. Sie ist mit Hülzen und den dazu gehörigen kleinen patentirten Dampfventilen versehen, welche die Gefässe vom Dampfraum trennen und mit Sicherheitsventil und Manometer ausgestattet. In der gusseisernen Platte befinden sich ein oder zwei Abdampfapparate C von 370 mm Durchmesser zum Einsetzen von Schalen und einer Destillirblase von Kupfer mit angeschraubtem Dampfmantel, zugleich Kochkessel mit Kippvorrichtung. Der zwischen diesen beiden Apparaten in der Platte hängende Kühlapparat hat eine grosse Kühlvorrichtung für Blase und eine zweite zur besonderen Gewinnung von destillirtem Wasser. (Täglich bis 150 Liter.) Derselbe ist mit Einrichtung zum kontinuierlichen Speisen des Dampfessels mit vorgewärmtem Kühlwasser versehen. Der Ofen ist mit Mettlacher Fliesen belegt und mit gusseiserner Vorplatte mit verzierten

<sup>1)</sup> Da in Städten mit Wasserleitung der Wasserverbrauch möglichst gering sein soll, so hängt die Menge des Destillates auch hiervon ab.

Eckleisten versehen. Die Feuerung ist eine nach den neuesten Principien konstruirte Schüttfeuerung, durch welche eine gleichmässige und sparsame Verbrennung erzielt wird und eine Beschüttung der Feuerung nur in längeren Pausen nöthig ist. Vom Dampfkessel führt ein Dampfrohr *B* an der Wand entlang, mit den nöthigen Stützen und Ventilen oder Hähnen nach dem Abdampfapparat *C*, der Blase *D*, dem Kühlapparat und dem Trockenschrank. Aus letzterem fliesst das kondensirte Wasser nach der Kühltangschlange.

Als Zubehör zu diesem Apparate werden in der Regel mitgeliefert:

- 3 Infundirbüchsen von Zinn, 1000, 500, 400 g,
- 1 verzinnte Einsatzblase mit Siebboden, in den Hals der kupfernen Blase passend,
- 1 Abdampfschale von Zinn, 10 Liter,
- 1 Abdampfschale von Porzellan, 8 Liter,
- 1 Abdampfschale von Porzellan, 4 Liter,
- 1 Infundirbüchse von Porzellan,
- 1 Theekessel von Kupfer,
- 3 Schlussdeckel von Messing, 1 Satz Einlegeringe.

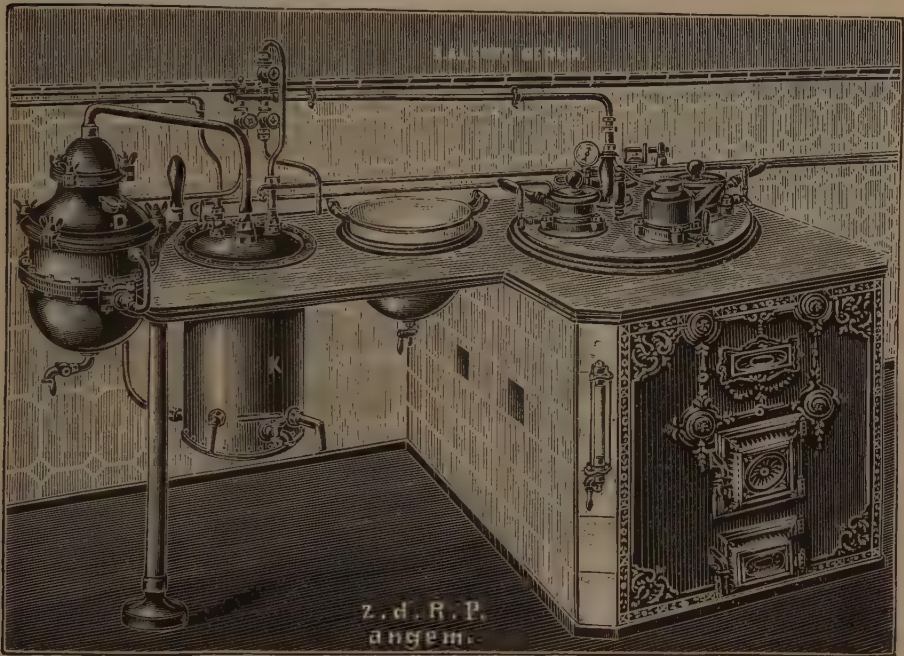


Fig. 71. B. Dampfapparat mit besonderem Dampfwentwickler für Geschäfte von 15000--30000 Mk. Umsatz.

Der Apparat hat eine Gesamtlänge von 2,5 m bei 800 mm Tiefe.

Der Preis ist ohne Trockenschrank Mk. 1000.

Der Kohlenverbrauch ist im Allgemeinen nicht viel grösser, als bei den verbesserten Beindorff'schen Apparaten, die Leistungsfähigkeit aber in jeder Beziehung grösser. Es können ca. 150 Liter pro Tag im Maximum destillirt werden. Mit diesem Apparat lassen sich mit Sicherheit alle pharmaceutischen Arbeiten mit Ausnahme vielleicht von Sirupe- und Pflaster-Kochen vornehmen. Bittermandelwasser kann man sehr gut destilliren. Zum Kochen von Sirupen und Pflastern ist der Kochkessel durch einen Thondeckel zu schliessen.

C. Dampfapparat mit besonderem Dampferzeuger für  $1\frac{1}{2}$ –2 Atm. Dampfspannung für Geschäfte mit 30 000 Mk. Umsatz und darüber. Da es sich hier nur um grossstädtische Einrichtungen handelt, wo Druckwasserleitung vorausgesetzt werden darf, so ist ein ausgedehnter Apparat mit freistehendem Dampfkessel, mit höherer Spannung, Dampfdestillirapparat, Kochkessel und womöglich einer Einrichtung, um im Vacuum destilliren zu können, am geeignetsten, weil alle vorkommenden Arbeiten sich damit am



schnellsten und saubersten ausführen lassen. Denn bei einer Dampfspannung im Kessel von  $1\frac{1}{2}$ –2 Atm. ist die Temperatur (115–120°) auch in den ziemlich entfernt davon stehenden Apparaten für die betreffenden Arbeiten noch genügend hoch. In neuerer Zeit hat sich daher eine Konstruktion des Apparates beliebt gemacht, sowohl ihrer praktischen Anordnung als auch ihres gefälligen Aussehens wegen, wie sie auf S. 322 (Fig. 72) dargestellt ist.

Der kupferne, freistehende Dampfkessel *A* von ca. 200 Liter Inhalt ist mit vollständiger Armatur den gesetzlichen Bestimmungen gemäss ausgerüstet, hat Innenfeuerung und steht auf eisernem Unterofen, Gegen Wärmeausstrahlung ist er mit Leroy'scher Wärmeschutzmasse und mit Wellblech bekleidet<sup>1)</sup>. Im Innern befindet sich zur Erzielung einer lebhaften Verdampfung eine Feuerbüchse mit Siederöhren. Die Feuergase werden durch ein Ofenrohr *R* entweder in den Schornstein oder unter einen Trockenschrank geführt. Der Dampfkessel beansprucht also keinen grösseren Raum als etwa ein runder eiserner Ofen, dem auch die Feuerung hinsichtlich Kohlenverbrauch entspricht. Die Dampfspannung wird auf 2 Atm. koncessionirt, sodass auch Pflaster, Fruchtsäfte u. s. w. gekocht werden können. Deshalb ist ein Dampfkochkessel *E* vorgesehen, welcher so

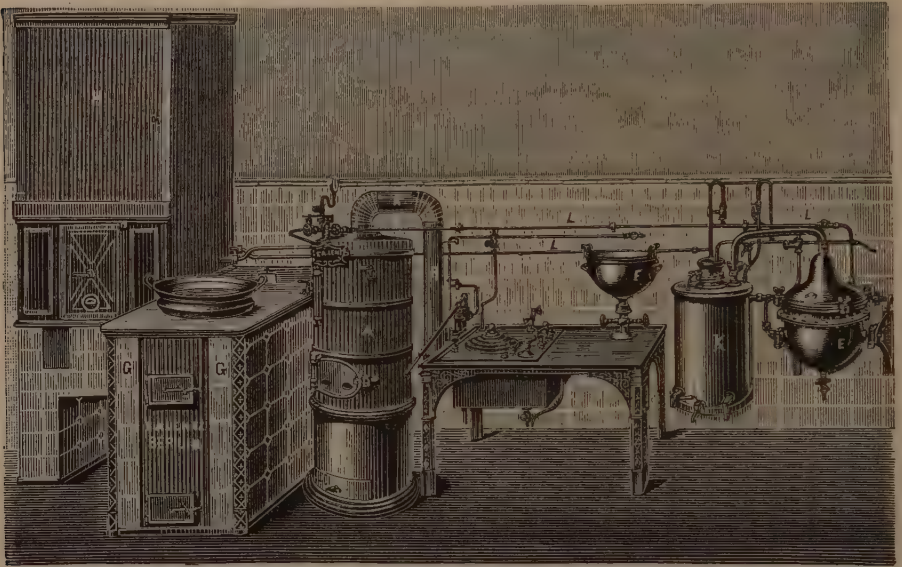


Fig. 72 C. Dampfapparat mit besonderem Dampferzeuger für  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Atmosphäre Dampfspannung für Geschäfte mit 30000 Mk. Umsatz und darüber.

eingerrichtet ist, dass er durch Aufsetzen eines Helmes in eine Destillirblase umgewandelt werden kann. Dieser Kochkessel ist mit Zinn plattirt und ruht drehbar in Konsolelager. Ebenso steht das zum Destillirapparat gehörige Kühlfass *K* auf einer Wandkonsole, sodass unter den Apparaten freier Raum verbleibt. Dies ist in Bezug auf Sauberkeit des Fussbodens von grossem Werth. Der Kochkessel ist mittelst Stopfbüchse mit der Dampfleitung *L* verbunden, sodass diese beim Drehen ununterbrochen bleibt, was beim Ausgiessen wichtig ist.

Ausserdem gehört zu dieser Einrichtung ein Tischapparat, bestehend aus dem gusseisernen Tisch, 1300 mm lang, 700 mm breit und 800 mm hoch, in welchen ein Dampf-Infundir- und Abdampf-Apparat mit seiner Messingplatte eingepasst ist, die 1 grössere und 3 kleinere Oeffnungen enthält. Auf der Tischplatte befindet sich noch ein kleiner Kochkessel *F* auf einem Ventilfusse mittelst Bayonetverschlusses befestigt.

Dazu passt auch ein Abdampfrichter, der in Verbindung mit einer Porzellanschale, einer Glasglocke und einer Wasserstrahlpumpen auch als Vacuumapparat gebraucht werden kann.

<sup>1)</sup> Der vordem diesen Kesseln gemachte Vorwurf, dass sie im Sommer eine unerträgliche Hitze verbreiten, ist durch die Einkleidung in Leroy'sche (Wärme nicht leitende) Masse längst überwunden.



Der Preis einer solchen Einrichtung ist ca. Mk. 1800. Natürlich lässt dieselbe sich nach Belieben durch Hinzufügung einer freien Feuerung *G* und eines Trockenschrankes *H* erweitern, wie die Abbildung zeigt. Mit einem solchen Apparat lassen sich alle pharmaceutischen Arbeiten bequem und schnell ausführen. Besonders lassen sich auch Sirupe und Pflaster in dem Dampf-Kochkessel kochen, weil eine genügende Dampfspannung und Dampfmenge von dem Dampfessel erzeugt wird.

In neuerer Zeit sind ausserdem so zahlreiche kleine Hilfsapparate für das pharmaceutische Laboratorium mit Erfolg in Anwendung, wohnin namentlich die von der Wasserleitung betriebenen Rührwerke gehören, dass die beschriebenen Apparate für den Apotheker nur zum Anhalt dienen können, und dass bei der Wahl eines Dampfapparates stets zu empfehlen ist, sich mit dem Fabrikanten direkt in Verbindung zu setzen, da durch seinen Rath und seine Erfahrung viele unnütze Kosten vermieden werden können.

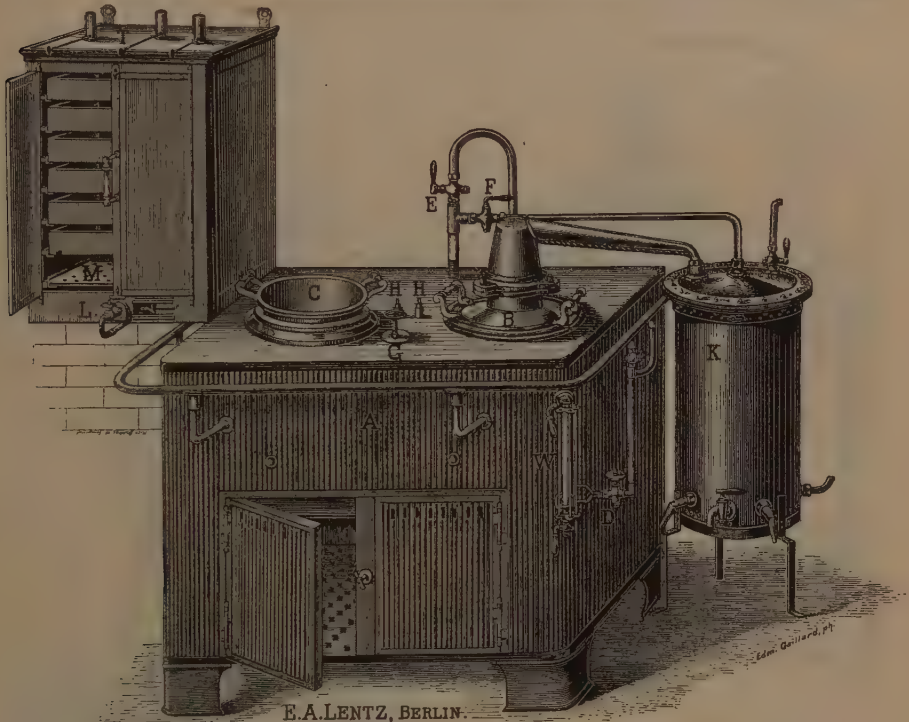


Fig. 73. Schnell-Dampfapparat für gespannte Dämpfe mit Leuchtgas-Heizung.

Besondere Erwähnung verdient noch die Verordnung der Königlich preussischen Regierung vom Januar 1894, nach welcher die in Apotheken-Laboratorien verwendeten Dampfapparate von geschlossener Bauart, die meist so hergestellt sind, dass die Einsatzgefässe durch Einschrauben oder durch einen festen Verschluss (Bayonet-, Bügelverschluss u. s. w.) gehindert sind, sich bei entstehendem Ueberdruck zu heben, bei einem Vollinhalt des Dampfessels von 60 Liter an, mit einem vom Dampfraum abgehenden und von ihm nicht abschliessbaren, offenen Standrohr<sup>1)</sup> (bei Wasserfüllung nicht über 5 m und bei Quecksilberfüllung nicht über 367 mm Höhe) versehen sein müssen.

<sup>1)</sup> In der Praxis haben sich nur die Standröhren mit Wasserfüllung bewährt, da bei denen mit Quecksilberfüllung durch Verdampfen oder durch heftiges Auf- und Niederschlagen leicht Quecksilber in den Apparat und von hier durch Destillation in die Kühlvorrichtung gelangen kann. Die Sicherheitsröhren mit Wasserfüllung sind zweckmässig nach Lentz'scher Konstruktion mit einem Reservoir zur Aufnahme des herausgetriebenen Wassers versehen, damit nicht nach jedesmaligem Funktioniren das Rohr neu gefüllt zu werden braucht.

Bei Apparaten unter 60 Liter Vollenhalt darf von einem Standrohr gänzlich abgesehen werden und an seine Stelle ein direkt belastetes Sicherheitsventil treten. — Da aber ein Standrohr durchaus nicht zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit eines Dampfapparates beiträgt, hat die letztere Bestimmung, nach welcher Kessel unter 60 Liter Vollenhalt ohne Standrohr betrieben werden können, Veranlassung gegeben zur Konstruktion von sehr leistungsfähigen Dampfapparaten *ohne* Standrohr, die nach dem Princip der sogenannten Schnell-Infundirapparate — Trennung des Wasserreservoirs vom Dampfentwickler — gebaut werden und der Firma E. A. Lentz, Berlin, gesetzlich geschützt worden sind.

Besonders vortheilhaft lässt sich diese Konstruktion bei den in letzter Zeit, wegen der Verbilligung des Leuchtgases für gewerbliche Zwecke, sehr in Aufnahme gekommenen Apparaten mit Gasheizung (siehe Fig. 73) anwenden, ebenso aber auch bei den Apparaten mit Kohlenfeuerung (siehe Fig. 74) hat dieselbe bei Anwendung einer Schüttfeuerung

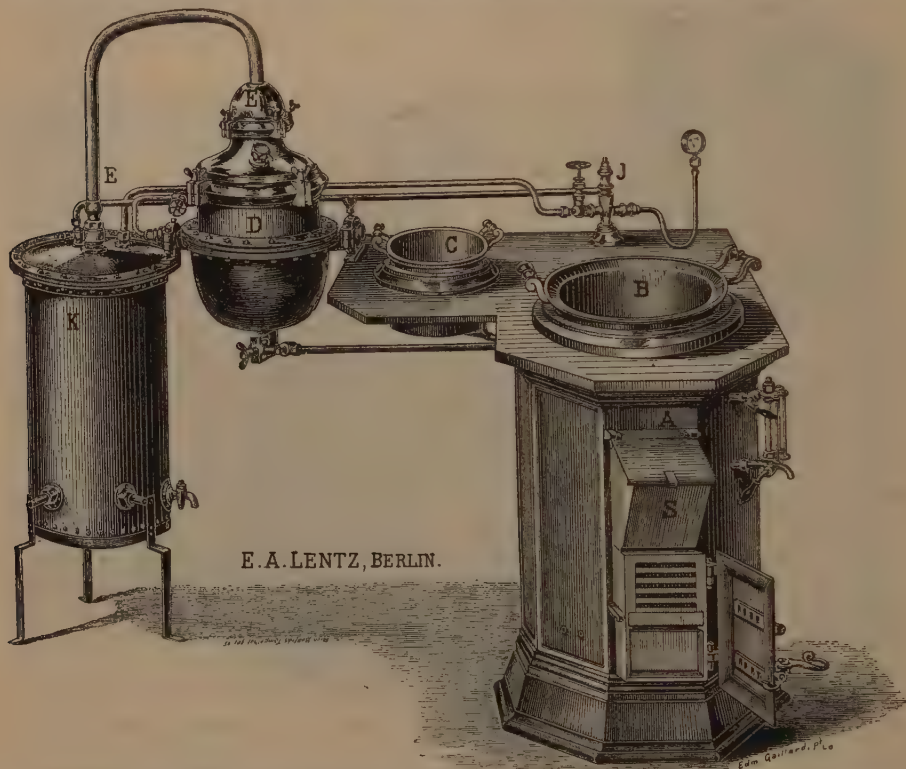


Fig. 74. Schnell-Dampfapparat für gespannte Dämpfe mit Schütt-Feuerung.

grosse Vortheile. Diese Schüttfeuerungen sind für Dampfkessel- und Wasserheizungskessel sehr rationell ausgebildet worden und jetzt allgemein im Gebrauch, weil dieselben längere Zeit ohne Beaufsichtigung gleichmässig, deshalb auch sparsam brennen.

Figur 73 zeigt einen solchen der Firma E. A. Lentz, Berlin, gesetzlich geschützten Schnell-Dampfapparat für gespannte Dämpfe mit Gasheizung.

In der Ofenplatte hängen die beiden Dampfentwickler *B C* mit den beiden Sicherheitsventilen *H H*. Dieselben sind durch einen doppelten Zweiveghahn *G* untereinander und mit dem im Wellblechhofen *A* befindlichen, durch die abgehenden Heizgase erwärmten und durch heisses Kühlwasser kontinuierlich gespeisten Vorwärmer resp. Wasserreservoir verbunden. Derselbe ist mit Wasserstand versehen und vollständig geschlossen, so dass mit gespannten Dämpfen gearbeitet werden kann. Jeder Dampfentwickler hat einen besonderen Gasheizapparat mit Regulirhahn *D* und enthält stets nur 2 Liter Wasser, welches sich aus dem Vorwärmer selbstthätig ergänzt.

Hierdurch ist es möglich, in einigen Minuten Dampf zu entwickeln, und kontinuierlich unter Druck mit beiden Dampfentwicklern zu gleicher Zeit oder auch mit jedem einzeln zu arbeiten. Der Apparat besteht aus dem starken Wellblechhofen mit Vorwärmer und 2 Gasheizapparaten mit Regulirhähnen, 2 kupfernen Dampfentwicklern mit doppelten Zweighähnen. Zum Apparat gehören:

- 1 Satz Einlegringe, 3 messingene Schlussdeckel,
- 1 Decoctoriumplatte mit 3 Oeffnungen,
- 3 Infundirbüchsen von Zinn, 1000, 500, 400 g Inhalt,
- 1 Infundirbüchse von Porzellan, 500 g Inhalt,
- 1 Abdampfschale von Zinn, 5 Liter Inhalt,
- 1 " " Porzellan, 5 " "
- 1 " " " 2 " "
- 1 vollständige Destillirblase von Zinn, etwa 15 Liter Inhalt,
- 1 Kühlapparat mit 2 Kühlvorrichtungen und Einrichtung zum kontinuierlichen Speisen des Apparates mit heissem Kühlwasser.

Der Preis des vollständigen Apparates ist Mk. 950. Hierzu gehört dann noch der doppelwandige, mit Cirkulations-Vorrichtung für vorgewärmte Luft und Patent-Gasbrenner mit Regulirhahn versehene Trockenschrank *T*. Derselbe ist von verbleitem Eisenblech gearbeitet, 750 mm hoch, 650 mm breit und 450 mm tief und enthält ein Darrblech zum Trocknen von Flaschen und 5 mit Rohr geflochtenen Horden.

Der Preis des vollständigen Schrankes mit Konsol und Steinschrauben ist Mk. 120.

Figur 74 zeigt einen solchen Schnell-Dampfapparat für gespannte Dämpfe mit Regulir- und Schüttfeuerung für Kohlen. (Ohne Standrohr zu benutzen.)

Derselbe besteht aus dem gusseisernen Ofen *A* mit Schüttfeuerung *S*, dem Dampfentwickler, circa 59 Liter Inhalt, mit grosser Abdampfschale *B*, Wasserstand *W* und vorschriftsmässigem Sicherheitsventil *J* mit direkter Belastung, dem kleinen Abdampfapparat *C* mit Einlegeplatten für Infundirbüchsen, dem Kochkessel von Kupfer *D*, 15 Liter Inhalt, zugleich Destillirblase mit verzinnter Einhängeblase, 5 Liter, mit angeschraubtem Dampfmantel und Kippvorrichtung, dem Helm mit Uebergangsrohr *EE*, dem Kühlapparat *K* mit 2 Kühlvorrichtungen. Die Dampfspannung im Apparat ist so gross, dass Pflaster und Säfte gekocht werden können.

Ausserdem gehören zum Apparat:

- 1 Abdampfschale von Porzellan, 12 Liter Inhalt,
- 1 " " " 4 " "
- 1 " " " Zinn " 4 " "
- 1 Einlegeplatte mit 3 Oeffnungen und Infundirbüchsen von Zinn, 1000, 500, 400 g Inhalt,
- 1 Infundirbüchse von Porzellan, 500 g Inhalt,
- 1 Satz Einlegringe und 3 Schlussdeckel.

Der Apparat ist mit Einrichtung für kontinuierliche Speisung durch heisses Kühlwasser versehen und so eingerichtet, dass das kondensirte Wasser aus Kochkessel und Abdampfapparat selbstthätig in den Apparat zurückfliesst.

Der Preis für den vollständigen Apparat ist Mk. 800.

Figur 72 Trockenschrank. Um hier einige Worte über die Einrichtung der Trockenschränke zu sagen, so ist dabei zwischen Trockenschränken mit direkter Feuerung und solchen mit Dampfheizung zu unterscheiden. Früher wurde nur die über der gusseisernen Platte erhitzte Luft zum Trocknen benutzt. Durch die Dampfheizung ist aber nicht allein die Temperatur gleichmässiger zu erhalten, sondern die erwärmte Luft bleibt auch frei von verbrannten Staubtheilchen, was früher bei der glühend werdenden Unterplatte nicht zu vermeiden war. Da es aber jedenfalls praktisch ist, die vorhandene Wärme der vom Apparat kommenden Feuergase im Trockenschrank noch auszunutzen, so ist diese jetzt allgemein eingeführte Einrichtung des Trockenschrankes als gut zu empfehlen, zumal in Folge der besseren Ausnutzung des Feuers im Apparat die Feuergase nicht mehr so hohe Temperatur haben. Diese werden also unter die gusseiserne sog. Digestoriumplatte geleitet, auf welche ein Luftraum von ca. 520 mm Höhe von Stein und Eisen sich aufbaut, der oben wieder mit einer eisernen, aber durchbrochenen Platte abgedeckt ist. Hierauf steht der unten offene Holzschrank, dessen 7 Hürden (oder 14, wenn doppelthürig) so angeordnet sind, dass der erwärmte Luftstrom in Windungen hindurchstreicht. Gleichzeitig liegt aber eine Dampfschlange unter dem Schrank, so dass man es ganz in der Hand hat, mit Dampf oder mit Feuer allein oder durch beide zugleich die Luft zu erwärmen. Die aus der Schlange nach dem Kühlfass zurückgeleiteten Dämpfe können als destillirtes Wasser gesammelt werden.



Für kleinere Geschäfte ist der auf Fig. 68 abgebildete Trockenschrank mit 4 oder 6 Horden zu empfehlen, der durch die abgehenden Feuergase, und wenn der Apparat nicht gebraucht wird, durch eine Gasflamme oder eine Petroleumlampe geheizt werden kann.

Das eiserne Digestorium ist doppelwandig, so dass eine grosse Heizfläche vorhanden ist. Dann sind die doppelwandigen Trockenschränke für Gasheizung (Fig. 73) zu erwähnen. Dieselben sind doppelwandig mit Cirkulation für vorgewärmte Luft. Der Patent-Gasbrenner ist auf jede Temperatur einstellbar. Diese Schränke können in jeder Grösse angefertigt werden.

Ventile. Mit Bezug auf die Dampfabschluss-Organe der neueren Dampf-Apparate sei noch kurz erwähnt, dass die Konstruktion der früher allein üblichen Hähne immer mehr den Ventilen Platz gemacht hat. Dies hat seinen Grund in der höheren Dampfspannung, gegen welche die Hähne nicht so leicht dicht zu erhalten sind als die Ventile. Letztere haben verhältnissmässig kleine Dichtflächen, die der Abnutzung wenig ausgesetzt sind, während bei den Hähnen das Umgekehrte der Fall ist. Ausserdem ist aber ein Ventil für die Dampfzuleitung deshalb praktischer, weil es sich durch eine Schraubenspindel viel feiner einstellen lässt, als ein Hahn. Letzterer ist daher zum Ablassen von Wasser und da anzuwenden, wo es sich entweder um Oeffnen oder Schliessen handelt, während für einen nach Bedarf einzustellenden Durchfluss ein Ventil mit Schraubenspindel mehr zu empfehlen ist.

Es bleibt noch übrig, einiges über die Instandhaltung des Dampfapparates zu sagen.

Was zunächst die verbesserten Beindorff'schen Apparate betrifft, so verdient ihre Einmauerung bei der Aufstellung besondere Aufmerksamkeit:

- a) hinsichtlich der ortspolizeilichen Vorschriften gegen Feuersgefahr,
- b) mit Rücksicht auf rationelle Ausnutzung des Feuermaterials und auf Schutz der Kesselflächen bez. der Löthstellen gegen Verbrennen.

Zu a ist hervorzuheben, dass Apparäten, welche auf einem nicht durchweg feuerfesten Boden stehen, von ihm durch eine mindestens 5 cm starke Massivschicht und oberhalb derselben durch einen mindestens 5 cm hohen, der Luft Durchzug gestattenden Hohlraum zu trennen sind.

Der Rost ist aus einzelnen Stäben zusammenzusetzen, um schadhaft gewordene Stäbe leicht auswechseln zu können.

Die Feuerkanäle, welche um den Kessel herumlaufen und dann in den Schornstein münden, müssen so angelegt sein, dass oberhalb derselben bez. unterhalb der eisernen Deckplatte noch 2 Steinschichten gemauert werden, damit die Heizgase den Kessel an keiner höheren Stelle berühren können. Der jedesmaligen Situation entsprechend sind Reinigungsöffnungen zur Entfernung der Flugasche anzubringen.

Zur möglichst rauchlosen Verbrennung ist ein lebhafter Zug erforderlich. Daher dürfen die Feuerkanäle nicht zu eng bemessen und müssen scharfe Biegungen beim Mauern vermieden werden.

Das Anfeuern des Ofens nach seiner Aufmauerung muss vorsichtig geschehen, damit das Mauerwerk gut austrocknet. Die Wasserstandsrohren müssen beim Einmauern sorgfältig in Mauerwerk eingebettet werden, damit sie nicht vom Feuer getroffen werden. Besonders das obere Rohr ist, weil es mit Dampf angefüllt ist, in dieser Hinsicht gefährdet. Beim Gebrauch des Dampfapparates muss das Wasser am Wasserstandsglase beobachtet werden. Auf keinen Fall darf der Wasserspiegel soweit sinken, dass er sich der Beobachtung entzieht, weil dann eine Gefahr für das Zerstören der Kesselwände vorhanden ist.<sup>1)</sup> Von dem richtigen Wirken des Wasserstandszeigers muss sich der Arbeiter durch Oeffnen und Schliessen der Hähne überzeugen.

<sup>1)</sup> Das Nachfüllen oder Speisen des Kessels geschieht bei den offenen Beindorff'schen Apparaten, welche also nicht für gespannte Dämpfe eingerichtet sind, durch einfaches Ueberfliessen des warmen Wassers vom Kühlfass her, nachdem der hierzu vorgesehene Krahn herumgedreht ist. Bei den geschlossenen Apparaten wird die Wassereinführungsschraube mit der in den meisten Fällen voranzusetzenden Wasserleitung verbunden, sodass die Speisung durch geringes Oeffnen eines Niederschraubhahnes erfolgt. Wo Druckwasserleitung nicht bereits vorhanden ist, lässt sich immerhin die Speisung leicht von einem höher gelegenen Wasserbehälter aus bewirken, in welchen das Wasser dann auf mechanische Weise gehoben werden muss.

Für die offenen Beindorff'schen Apparate ergibt sich daraus der Vortheil, dass man ohne Weiteres mit vorgewärmtem Wasser speisen kann, was zur Erhaltung der Temperatur von Nutzen ist und auch von Einfluss auf die Reinheit des Destillats.

Ebenso muss dies von Zeit zu Zeit mit dem auf jedem Apparat befindlichen Sicherheitsventil durch Anheben geschehen. Geputzt darf das Sicherheitsventil mit Putzpulver oder dergl. nicht werden. Man wischt es am besten nur mit Oel ab.

Zum Putzen der Messingplatte benutze man keine Säuren, welche das Metall angreifen. Am zweckmässigsten ist für die Kupfer- und Messingtheile, sie mit Stearinöl und Wienerkalk und mit wollenen Lappen zu putzen. Die Zinnschalen u. s. w. sind mit Schlammkreide und Spiritus zu putzen. Die Schalen reinigt man nach längerem Gebrauch am besten durch Scheuern mit ganz feinem Bimsteinpulver und einer warmen Sodalösung. Das Zinn behält dadurch eine reine, weisse Oberfläche.

Die gestrichenen Eisenplatten müssen etwa wöchentlich einmal mit Oelfirniss abgerieben werden, wodurch sie lange Zeit ein frisches Aussehen behalten. Dasselbe empfiehlt sich auch für die Messingplatte gleich nach dem Putzen. Dies einfache Verfahren schützt die Platten gegen das Angreifen durch die Dämpfe und überspritzten Flüssigkeiten.

Von Zeit zu Zeit muss der Kessel gereinigt werden. Die Reinigung erstreckt sich hauptsächlich auf die Entfernung des Kesselsteines, der sich auf den Wandungen ablagert und festhaftet, sodass er abgeklopft werden muss. Bei den geschlossenen Apparaten lässt sich zu diesem Zweck die Hülse, in welche der Theekessel eingesetzt wird, heraus-schrauben, sodass man in's Innere gelangen kann.

Von Firmen, welche Dampfapparate als Specialität fabriciren, seien nachstehende aufgeführt: W. Bitter-Bielefeld; G. Christ-Berlin; G. Esser-München; Goetz & Nestmann-Leipzig; Grasseck & Straeter-Frankfurt a./M.; E. A. Lentz-Berlin; Gg. Ib. Mürrle-Pforzheim.

## Aqua Amygdalarum amararum.

**Bittermandelwasser. Aqua Amygdalarum amararum concentrata (loco Aquae Lauro-Cerasi). Eau d'amanides amères (au lieu de l'eau de lauriercerise). Bitter almond water (in lieu of Laurel water. Cherry-laurel water).**

12 Th. grob gepulverte bittere Mandeln werden vermittle der Presse ohne Erwärmung soweit als möglich von dem fetten Oele befreit, dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Dieses werde mit 20 Th. gewöhnlichem Wasser gut gemischt, in eine geräumige Destillirblase gebracht, welche so eingerichtet ist, dass Wasserdämpfe hindurchstreichen können. Hierauf werden vorsichtig bei sorgfältiger Abkühlung 9 Th. in eine Vorlage abdestillirt, welche 3 Th. Weingeist enthält. Das Destillat werde auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und mit soviel von einer Mischung aus 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser verdünnt, dass in 1000 Th. 1 Theil Cyanwasserstoff enthalten ist.

Spez. Gewicht 0,970 bis 0,980.

Aber auch bei den geschlossenen Apparaten, sei es dass sie das Speisewasser aus der Druckwasserleitung oder von einem höher gelegenen Reservoir aus erhalten, lässt sich die Einrichtung treffen, dass man das überschüssige Kühlwasser, das man sonst in ein Becken fliessen lassen kann, durch Umstellung eines sog. Zweiweghahnes in den Kessel leitet. Hierzu gehört aber, dass das Kühlfass fest verschlossen ist, um gegen den Wasserdruck dicht zu halten, welcher immerhin ziemlich gross ist, da die Dampfspannung sich bis zu  $\frac{1}{4}$  Atm. steigern kann d. i. 250 kg bei 360 mm Kühlfassdurchmesser. Beim Nachfüllen ist es besser, dies allmählich zu thun, weil durch Zuführung grosser Wassermengen, auch wenn sie vorgewärmt sind, immer die Temperatur heruntergeht und die Dampfentwicklung für einige Zeit aufhört.

Bittermandelwasser sei klar oder fast klar. Es röthe blaues Lackmuspapier nicht. Sein eigenartiger starker Geruch muss auch nach Wegnahme der Blausäure vermittlems Silbernitratlösung verbleiben. — 5 ccm Bittermandelwasser dürfen abgedampft einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. 10 ccm Bittermandelwasser, mit 90 ccm Wasser verdünnt, versetze man mit 5 Tropfen Kalilauge und mit einer Spur Natriumchlorid und füge unter fortwährendem Umrühren so lange Zehntel-Normal-Silbernitratlösung hinzu, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten ist. Es müssen hierzu mindestens 1,8 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung erforderlich sein.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Für *Aqua Lauro-Cerasi* darf Bittermandelwasser abgegeben werden.

Grösste Einzelgabe 2,0 g. Grösste Tagesgabe 8,0 g.

**Theoretische Einleitung.** Das seit Anfang dieses Jahrhunderts in den Arzneischatz eingeführte Bittermandelwasser war ein sehr wechselndes Präparat, da es, selbst bei Anwendung scheinbar gleicher Bereitungsweise, bald trübe, bald klar ausfiel und mit einem sehr wechselnden Gehalte an Cyanwasserstoff (Blausäure) und ätherischem Bittermandelöl (Benzaldehyd) erhalten wurde. Die über dieses Präparat vorhandene Litteratur ist zu umfangreich, als dass sie an dieser Stelle auch nur im Auszuge wiedergegeben werden könnte<sup>1)</sup>. Zum Verständniss des Folgenden müssen jedoch nachstehende Bemerkungen vorausgeschickt werden:

Die bitteren Mandeln enthalten etwa 3 Proc. Amygdalin. Das letztere ist ein Glukosid und zerfällt in wässriger Lösung beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Cyanwasserstoff, Benzaldehyd und Zucker:



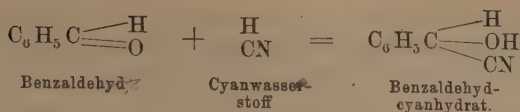
In der nämlichen Weise wie verdünnte Mineralsäuren (in der Wärme) wirken gewisse Fermente auf das Amygdalin schon in der Kälte. Zu diesen Fermenten gehört das in den Mandeln (süssen sowohl wie bitteren) enthaltene Emulsin. Beide Substanzen, Amygdalin und Emulsin, sind in den bitteren Mandeln neben einander vorhanden und bleiben in diesen, ohne aufeinander einzuwirken. Sobald aber zu den bitteren Mandeln (oder zu einem Gemisch von Amygdalin und Emulsin) Wasser hinzutritt, so spaltet das Emulsin das Amygdalin in der vorhin angegebenen Weise. Am energischsten wirkt das Emulsin bei 10–25°.

Amygdalin und Emulsin sind in Wasser löslich. Eine wässrige Lösung des Amygdalins kann erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Ganz anders das Emulsin. Auch dieses ist in Wasser löslich, aber es ist ein Eiweissstoff; wird die wässrige Lösung des Emulsins über 60° C. hinaus erhitzt, so gerinnt das Emulsin, und damit ist seine Fähigkeit, das Amygdalin zu zerlegen, aufgehoben.

Durch die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin werden im Sinne obiger Gleichung allerdings (neben Zucker) Benzaldehyd und Cyanwasserstoff als Spaltungsprodukte gebildet, aber nur ein Theil dieser beiden Substanzen tritt in der That als freies Benzaldehyd und als freie Cyanwasserstoffsäure auf; zum Theil bleiben beide mit einander verbunden und treten als Benzaldehydcyanhydrat (oder -hydrin) auf, welches man auch durch direkte Addition von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff darstellen kann (Feldhaus, Linde).

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber: Feldhaus, Archiv. Pharm. 1863 u. Linde, Pharm. Centralh. 1887.



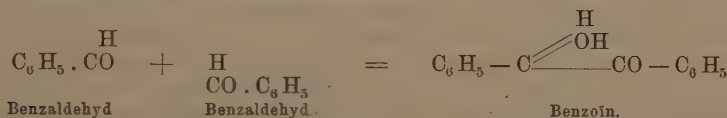


Benzaldehyd sowohl wie Cyanwasserstoff können weiterhin eine Anzahl von Umwandlungen erfahren. Aus Cyanwasserstoff z. B. entsteht Ammoniak, welches sich mit dem noch vorhandenen Cyanwasserstoff zu Cyanammonium,  $\text{CN} \cdot \text{NH}_4$ , vereinigt.

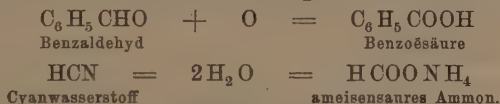
Auf den Benzaldehyd wirkt Ammoniak ein unter Bildung von Benzhydramid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$ :



Ferner kann sich ein Theil des Benzaldehydes zu Benzoïn (Bittermandelöl-kampher) polymerisiren, welches sich im Bittermandelwasser sehr häufig in Gestalt gelblicher Kryställchen ausscheidet:



Endlich kann auch das Benzaldehyd der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft unterliegen und in Benzoëssäure übergehen, und der Cyanwasserstoff kann in ameisensaures Ammonium umgewandelt werden:



**Darstellung.** Da die bitteren Mandeln 35—50 Proc. fettes Oel enthalten und dieses fette Oel bei der Destillation mit Wasser einerseits den einem ätherischen Oele sehr ähnlichen Benzaldehyd auflösen und beharrlich zurückhalten, andererseits es auch die Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin sehr behindern würde, so ist es wichtig, die bitteren Mandeln soviel als möglich von diesem fetten Oele, jedoch ohne Anwendung einer über 30° C. hinausgehenden Wärme (um das Emulsin nicht zu koaguliren) zu befreien: Die von den Bruchmandeln befreiten und einige Tage hindurch bei einer Wärme von 20—25° C. getrockneten bitteren Mandeln bieten den Vortheil, dass sie sich weit leichter und feiner pulvern lassen und auch eine grössere Menge Oel ausgeben. Wenn das Mandelpulver und die metallenen Pressplatten nicht über 30° C. erwärmt werden, so ist auch jede chemische Veränderung der Bestandtheile (des Emulsins) der bitteren Mandeln ausgeschlossen. Bei einem Auspressen nicht getrockneter Mandeln bei kalter Jahreszeit ist ein Erwärmen auf 25—30°, um die mittlere Temperatur zu erlangen, keineswegs als eine Uebertretung des von dem Arzneibuche aufgestellten Verbotes zu erachten, nur überschreite man dieses Wärmemaass nicht. Da die Bruchmandelkerne ranziges Oel enthalten, so sind diese vor dem Auspressen sorgsam zu beseitigen, andernfalls gehen beim Destilliren unangenehm riechende Fettsäuren mit über.

Der Gehalt an Amygdalin in den bitteren Mandeln variirt von 2—3 Proc. Die Folge davon ist die Bildung einer verschiedenen Menge Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Die unter dem Namen Pfirsichkerne in den Handel kommende kleine Mandelsorte und die wirklichen Samen des Pfirsichbaumes enthalten durchschnittlich 3 Proc. Amygdalin. Die *Placenta Amygdalarum amararum* der Drogisten sind meist die Presskuchen dieser Pfirsichkerne. 75 Th. derselben entsprechen circa 100 Th. guter bitterer frischer Mandeln.

Um aus den bitteren Mandeln eine möglichst grosse Ausbeute an Cyanwasserstoff zu gewinnen, ist es nöthig, die vom Oel durch zweimaliges Pressen befreiten Kuchen in ein ziemlich feines Pulver zu verwandeln und dieses vorerst mit möglichst kalkfreiem (am besten destillirtem) Wasser, etwa 12 Stunden lang, zu maceriren. Hierdurch wird

zunächst dem Amygdalin Gelegenheit geboten, möglichst vollständig in Lösung zu gehen, andererseits dem Emulsin die Möglichkeit gegeben, das Amygdalin zu zersetzen.

Nicht ohne Einfluss auf den Gehalt des Destillates an Cyanwasserstoff ist auch die Beschaffenheit des verwendeten Wassers. Enthält dasselbe viel Calciumkarbonat, so wird sich dieses mit einem Theile der Cyanwasserstoffsäure zu nicht flüchtigem Cyancalcium verbinden, enthält es Ammoniumkarbonat, so entsteht Cyanammonium, welches zwar mit Wasserdämpfen flüchtig, dessen Uebergehen in das Destillat aber keineswegs erwünscht ist.

Man kann diesen Uebelständen zum Theil dadurch begegnen, dass man dem Wasser pro Liter 2 g Alaun oder 1,5 g verdünnte Schwefelsäure oder 2 g Phosphorsäure zusetzt, welche sowohl das Calciumkarbonat als auch das Ammoniumkarbonat zersetzen, aber rathsamer bleibt es immer, an Stelle von gewöhnlichem Wasser destillirtes Wasser zu benutzen. Eine weitere Quelle des Verlustes an Cyanwasserstoff ist das an den Wandungen der Destillirblase stets vorhandene Kupferoxyd, welches mit der Cyanwasserstoffsäure gleichfalls nicht flüchtiges Cyankupfer bildet; indessen wird man gut thun, diesen Verlust einfach mit in Kauf zu nehmen.

**Die Vorschrift des Arzneibuches.** Betrachten wir unter Berücksichtigung des eben Gesagten die Vorschrift des Arzneibuches, so sind bei derselben allerdings einige Fortschritte zu verzeichnen, andererseits aber dürfen wir gewichtige Bedenken gegen dieselbe nicht verschweigen.

Als ein Fortschritt ist es zu bezeichnen, dass die Darstellung des Bittermandelwassers durch Dampfdestillation vorgeschrieben wird und dass der Weingeistzusatz soweit erhöht wurde, dass ein unter allen Umständen klar bleibendes Destillat erzielt wird. Die früher vielfach geübte Destillation über direktem Feuer liefert nur ausnahmsweise ein gutes Produkt, da der Mandelbrei die Neigung hat, überzusteigen und anzubrennen. In Folge der letzteren Möglichkeit resultirt bei der Destillation über freiem Feuer in der Regel ein durch brenzliche Produkte stark verunreinigtes Destillat. Diese Unannehmlichkeit fällt bei der Dampfdestillation weg.

Nicht einverstanden können wir uns jedoch mit der Anweisung erklären, den Mandelbrei sofort nach erfolgtem Anrühren mit Wasser der Destillation zu unterwerfen. Der zwischen dem Einmischen und dem Beginn der Destillation liegende Zeitraum wird in der Regel nicht hinreichen, das Amygdalin völlig durch das Emulsin spalten zu lassen. Die Ausbeute an Cyanwasserstoff wird durchaus von der Art des Arbeitens abhängig sein. Lässt man die Erwärmung sehr langsam vor sich gehen, so ist es möglich, dass das Ergebniss ein zufriedenstellendes wird. Leitet man dagegen die Destillation rasch ein, so wird man mit Sicherheit ein cyanwasserstoffarmes Destillat erzielen, da, wie schon bemerkt, bei 60° C. das Emulsin koagulirt und dadurch seine Fermentwirkung aufgehoben wird. Ferner ist die Menge des zum Anrühren des Mandelpulvers vorgeschriebenen Wassers zu klein bemessen.

Ob man, wie die Ph. G. II. vorschrieb, einen Theil des Alkohols der zu destillirenden Masse zusetzt, oder ob man den gesammten Alkohol in die Vorlage bringt, erscheint dem oben erwähnten Punkte gegenüber höchst unwesentlich.

Es wurden jedesmal 3 kg Mandelpulver der Destillation unterworfen und der Cyanwasserstoffgehalt der 3 kg Gesamt-Destillate bestimmt. Dabei wurden erhalten:

ohne Maceration bei 4 Stunden dauernder Destillation	2,592 g HCN
" " " 8 " " " "	3,888 " "
nach zwölfstündiger Maceration	6,940 " "

Um also mit Sicherheit ein den Anforderungen des Arzneibuches entsprechendes Bittermandelwasser und eine gute Ausbeute zu erzielen, verfähre man wie folgt:

Das vom fetten Oele möglichst befreite, ziemlich feine Mandelpulver wird am besten gegen Abend in irgend einem passenden Gefässe mit der 4–5fachen Menge destillirten Wassers sehr gut angerührt und diese Mischung alsbald in die gehörig vor-

bereitete Destillirblase gegeben, welche nur etwa zur Hälfte anzufüllen und sofort mit dem Helm und dem Kühlapparate zu verbinden ist. Am nächsten Morgen rührt man den Mandelbrei nochmals mit einem Holzstabe durch, legt eine, die vorgeschriebene Menge Weingeist enthaltende Flasche als Vorlage vor und leitet die Destillation durch Einleiten von Wasserdampf ein. Das Anwärmen lässt man zunächst in langsamem Tempo erfolgen; ist die Temperatur des Blaseninhaltes erst einmal auf  $80^{\circ}$  gestiegen, das Emulsin also koagulirt, so kann man die Destillation etwas lebhafter vor sich gehen lassen. Wichtig ist es, namentlich in dem ersten Stadium, für gute Kühlung<sup>1)</sup> Sorge zu tragen, wozu man event. Eis oder Schnee zweckmässig heranziehen kann. Das Abblaufrohr des Kühlrohres verlängere man durch einen Vorstoss oder durch ein Glasrohr und lasse dieses in den Alkohol eintauchen, um die zuerst übergehenden concentrirten Dämpfe möglichst aufzufangen. Wenn die Hälfte abdestillirt ist, so wechselt man die Vorlage, um die Hauptmenge des Destillates nicht den tückischen Zufällen des Schicksals auszusetzen.

Hat man die vorschriftsmässige Menge abdestillirt, so lässt man, da immer noch flüchtiges Oel überdestillirt, noch einen sog. Nachlauf übergehen, d. h. wenn man von 12 Th. Mandeln, einschliesslich des Weingeistzusatzes, 12 Th. Destillat abgezogen hat, so fängt man in zwei Fraktionen noch zweimal je 3 Th., also im Ganzen 6 Th. Destillat auf. Dies ist der sog. Nachlauf I und II.

Ist man im Besitze eines Apparates, welcher Dämpfe von mindestens  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Spannung liefert, so bietet die Darstellung keine Schwierigkeiten. Steht nur ein älterer Beindorff'scher Apparat zur Verfügung, so ist die Destillation etwas schwieriger, aber sie gelingt auch mit diesem Apparate, wenn man es versteht, die Dämpfe etwas höher zu spannen. Wie das zu ermöglichen ist, richtet sich nach der jedesmaligen Beschaffenheit des Apparates. Ist eine Destillirblase mit Dampfdestillationsvorrichtung vorhanden, so kann die Destillation auch aus dieser erfolgen. Nur beachte man, dass in allen jenen Fällen, wo das den Mandelbrei enthaltende Gefäss direkt in das Wasserbad eingehängt wird, die vorgängige Maceration des Mandelbreies nicht zu umgehen ist.

Ist es einmal erforderlich, in Fällen der Noth ein kleineres Quantum Bittermandelwasser darzustellen, ohne dass der Dampfapparat benutzt werden kann, so kann man die Destillation sehr gut auch in Glasapparaten vornehmen und benutzt alsdann den auf S. 293 skizzirten Apparat, natürlich ohne Thermometer. Flasche B ist dann der Dampferzeuger, Flasche A enthält den Mandelbrei.

Von Interesse ist die von Pettenkofer herrührende Darstellungsvorschrift, welche die Pharm. austriaca ed. VII enthält. Pettenkofer lässt 11 Th. Mandelpulver allmählich in siedendes Wasser eintragen und die Mischung einige Minuten im Sieden erhalten. Nach dem völligen Erkalten wird 1 Th. Mandelpulver zugefügt und die Mischung über Nacht stehen gelassen, hierauf destillirt. Der Grundgedanke dieser Vorschrift ist folgender: Durch das Kochen des Mandelbreies wird zwar das Emulsin koagulirt, also unwirksam gemacht, das Amygdalin aber in Lösung gebracht. Das in 1 Th. Mandelpulver enthaltene Emulsin, welches später zugegeben wird, reicht hin, um das Amygdalin der gesammten 12 Th. Mandelpulver zu spalten. — Diese Vorschrift ist namentlich dann empfehlenswerth, wenn die Destillation über freiem Feuer geschehen soll, da bei ihrer Benutzung ein Uebersteigen der Destillationsmasse fast ausgeschlossen ist.

**Der Nachlauf.** Da nach dem Abziehen der vorgeschriebenen Menge immer noch flüchtiges Oel übergeht, so destillirt der praktische Apotheker noch einen sog. Nachlauf. Derselbe wird dazu benutzt, um das in der Regel zu stark ausfallende erste Destillat zu verdünnen (s. w. unten).

Sehr viel praktischer ist es, diese Nachläufe zu sammeln und aus ihnen durch Dampfdestillation direkt ein concentrirtes Wasser zu gewinnen. Zu diesem Zwecke bestimmt man den Cyanwasserstoffgehalt der Nachläufe, bringt sie alsdann in die Destillirblase und destillirt im Dampfströme ab. Den vorzuschlagenden Weingeist berechnet man nach dem Cyanwasserstoffgehalte der Nachläufe, und zwar nimmt man an, dass bei der Destillation  $\frac{1}{5}$  des Cyanwasserstoffes verloren geht, berechnet also die Weingeistmenge nach den zu erwartenden  $\frac{4}{5}$ . Das so erhaltene Bittermandelwasser ist in seiner Qualität dem ersten Destillate völlig gleichwerthig.

**Bestimmung des Cyanwasserstoff-Gehaltes.** Die Cyanwasserstoffsäure ist im Bittermandelwasser nur zum kleineren Theile in freiem Zustande (bez. durch Silbernitratlösung direkt fällbar) enthalten, der grössere Theil ist mit Benzaldehyd zu Benzaldehyd-

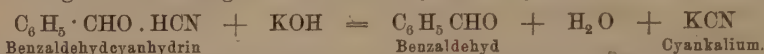
<sup>1)</sup> Man dulde keinen Hund im Laboratorium, da diese gegen Blausäure sehr empfindlich sind.



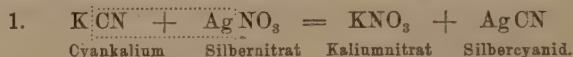
cyanhydrin verbunden. Da das letztere sich mit wässriger Silbernitratlösung nicht umsetzt, so muss es, bevor der Cyanwasserstoff bestimmt werden kann, in seine Komponenten, d. i. Cyanwasserstoff und Benzaldehyd zerlegt werden.

Das Arzneibuch schreibt die Liebig'sche Methode vor: 10 ccm Bittermandelwasser sind mit 90 ccm Wasser zu verdünnen, alsdann sind 5 Tropfen Kalilauge, sowie eine Spur Natriumchlorid zuzusetzen, und nun wird unter Umrühren so lange  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zulaufen gelassen, bis eine bleibende weissliche Trübung entstanden ist. Es müssen hierzu mindestens (s. w. u.) 1,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung erforderlich sein. — Welches sind die dieser Bestimmung zu Grunde liegenden Vorgänge?

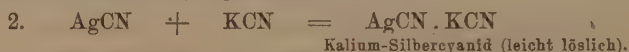
Fügt man zu der angegebenen Menge Bittermandelwasser Kalilauge (ein Ueberschuss derselben schadet nicht), so wird zunächst die Verbindung Benzaldehydcyanhydrin zerlegt unter Bildung von Benzaldehyd und Cyankalium:



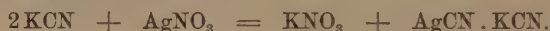
Lässt man nun zu dieser Lösung, welche, vom Benzaldehyd abgesehen, Cyankalium und Kalilauge enthält, Silbernitratlösung zufließen, so entsteht zunächst Silbercyanid:



Da jedoch das Silbernitrat tropfenweise zu dem in relativem Ueberschuss vorhandenen Cyankalium zugefügt wird, so wird der entstandene Niederschlag von noch vorhandenem Cyankalium gelöst unter Bildung des löslichen Doppelsalzes Silbercyanid-Cyankalium (Kalium-Silbercyanid)  $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ .



Da diese Verbindung in Wasser leicht löslich ist, auch durch Kalilauge nicht zerlegt wird, so bleibt also die Flüssigkeit (nach dem Umschütteln) so lange klar, als noch Cyankalium vorhanden ist, um jene Verbindung bilden zu können. Die ganze Gleichung ist wie folgt auszudrücken:



Würde man, nachdem alles vorhandene Cyan in diese lösliche Doppelverbindung übergeführt ist, eine auch nur geringe Menge Silbernitrat zufügen, so würde dieses mit dem Silber-Kaliumcyanid unter Bildung von unlöslichem Silbercyanid in Reaktion treten:



Dieses Silbercyanid würde sich als weisse Trübung bemerkbar machen, welche nicht mehr verschwindet, weil kein Cyankalium zu ihrer Auflösung mehr vorhanden ist.

Dieses Auftreten einer bleibenden Trübung ist also als Endpunkt der Bestimmung anzusehen.

Hatte man der zu titirenden Flüssigkeit vorher etwas Kochsalz zugesetzt, so bleiben die Verhältnisse genau die nämlichen, nur ist dann die zum Schluss der Bestimmung auftretende Trübung nicht Cyansilber, sondern Chlorsilber.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass 1 Mol. Silbernitrat die Anwesenheit von 2 Mol. HCN anzeigt:



Da nun 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung = 0,017 g  $\text{AgNO}_3$  enthält, so zeigt 1 ccm dieser Lösung = 0,0054 g HCN an. Die mindestens zu verbrauchenden 1,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zeigen daher  $1,8 \times 0,0054 \text{ g} = 0,00972 \text{ g}$  HCN an.

Diese 0,00972 g sind in 10 ccm Bittermandelwasser enthalten, mithin enthalten 1000 ccm Bittermandelwasser 0,972 g HCN.

Da aber das spez. Gewicht des Bittermandelwassers 0,970 bis 0,980 sein soll, so berechnen sich daraus für 1000 Gewichtstheile nachstehende Zahlen:

$$\begin{array}{lcl} 970 : 0,972 = 1000 : x & & x = 1,002 \text{ g} \\ 980 : 0,972 = 1000 : x & & x = 0,992 \text{ g} \end{array}$$

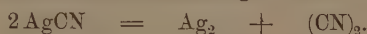
d. h. 1000 g Bittermandelwasser enthalten 0,992 bis 1,002 g Cyanwasserstoff, oder das Bittermandelwasser enthält 0,992 bis 0,1002 Proc., also rund 0,1 Proc. Cyanwasserstoff.

Die Pharm. Germ. II zersetzte das Benzaldehydcyanhydrin durch Magnesiumhydrat, setzte Kaliumchromat als Indikator zu und titirte mit Silbernitrat bis zur auf-

tretenden Rothfärbung. In diesem Falle zeigte 1 cem Silbernitratlösung nur 0,0027 g HCN an. Die Resultate waren schwankend, daher ist diese Methode verlassen worden.

Buignet'sche Methode der Cyanwasserstoff-Bestimmung. Der Liebig'schen volumetrischen Bestimmungsmethode ähnlich, ist die von Buignet angegebene, bei welcher man an Stelle der Silberlösung eine Zehntelnormalkupfersulfatlösung anwendet. Diese Methode beruht auf der Bildung des farblosen Doppelcyanids,  $\text{Cu}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_4\text{CN}$ . Man versetzt in einer Porzellanschale 27 g des Bittermandelwassers mit einem geringen Ueberschuss Aetzammon und lässt dann von obiger Kupferlösung tropfenweise zufließen, bis die dadurch entstehende Bläunung durch Umschütteln im Verlaufe einiger Minuten nicht mehr verschwindet. Die Berechnung ist dieselbe wie bei Anwendung der Silberlösung bei der Liebig'schen Methode, doch werden in der Regel etwas zu hohe Resultate gefunden.

Gewichtsanalytische Bestimmung. Man versetzt 30 g Bittermandelwasser (zur Zerlegung des Benzaldehydcyanhydrins) mit soviel Ammoniakflüssigkeit, dass es deutlich danach riecht, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit einem Ueberschuss von Silbernitrat. Der entstehende weisse Niederschlag von Silbercyanid wird auf einem aschefreien Filter gesammelt, getrocknet und am besten in einem gewogenen Porzellantiegel scharf geglüht. Das gebildete Cyansilber geht dabei in metallisches Silber über:



Daher entsprechen 108 Th. metallischem Silber = 27 Th. Cyanwasserstoff, oder 1 Th. HCN = 4 Th. Ag.

Mithin müssen 30 g Bittermandelwasser bei dieser Bestimmung 0,12 g metallisches Silber hinterlassen.

**Stellung** des Bittermandelwassers auf 0,1 Procent Cyanwasserstoffgehalt. Hat man ein Bittermandelwasser auf den Gehalt von 0,1 Proc. Cyanwasserstoff einzustellen, so entnimmt man die für die Reaktion nöthige Menge und bestimmt zunächst nach der Vorschrift des Arzneibuches den Gehalt. Nehmen wir an, dieser sei zu 0,13 Proc. gefunden, und das Quantum des Bittermandelwassers betrage 4110 g. Dieses Quantum müsste bis auf  $\left(0,1 : 0,13 = 4110 : x \text{ oder } \frac{0,13 \times 4110}{0,1}\right) = 5343 \text{ g}$  aufgefüllt

werden oder die 4110 g des 0,13 procentigen Bittermandelwassers wären mit  $(5343 - 4110 =) 1233 \text{ g}$  einer Mischung von 3 Th. Wasser mit 1 Th. 90 procentigem Weingeist zu verdünnen, um ein 0,1 procentiges Bittermandelwasser herzustellen.

Hätte man 6000 g des I. Destillats mit 0,12 Proc. Cyanwasserstoffgehalt und 4000 g des II. Destillats oder Nachlaufes mit 0,05 Proc.-Gehalt gesammelt, so entsteht die Frage: Wie viel ist von dem II. Destillat dem Destillat I zuzumischen, um dieses auf einen Gehalt von 0,1 Proc. Cyanwasserstoff zu stellen?

Hierbei muss man zunächst in Ueberlegung ziehen, dass das Destillat noch mit  $\frac{1}{3}$  Th. Weingeist zu verdünnen ist. Dadurch würde sich der ursprünglich 0,05 Proc. betragende Gehalt bis auf 0,0375 Proc. verringern:

$$4 : 3 = 5 : x \quad x = 3,75.$$

Das I. Destillat enthält demnach  $(0,12 - 0,1 =) 0,02 \text{ Proc.}$  zu viel, das II. Destillat nach dem Zusatz von Weingeist dagegen  $(0,1 - 0,0375 =) 0,0625 \text{ Proc.}$  zu wenig Cyanwasserstoff:

$$\begin{array}{ccc} \text{zu wenig} & \text{zu viel} & \text{I. Dest.} \quad \text{II. Dest.} \\ 0,0625 : 0,02 = 6000 : x & (= 1920). \end{array}$$

Nach dieser Rechnung sind 6000 g des I. Destillats mit 1920 g des mit  $\frac{1}{3}$  Gewichtstheil Weingeist versetzten II. Destillats zu mischen, um ein 0,1 procentiges Bittermandelwasser zu erlangen, d. h. man mischt zusammen:

$$\begin{array}{rcl} \text{I. Destillat} & 6000 \text{ g} & = 7,20 \text{ g HCN} \\ \text{II. Destillat} & 1920 \text{ g} & \left\{ \begin{array}{l} 1440 \text{ " } = 0,72 \text{ " } \\ 480 \text{ " } \end{array} \right. \\ \text{Weingeist} & & \\ \hline \text{Sa.} & 7920 \text{ g} & = 7,92 \text{ g HCN.} \end{array}$$

Würde aus der Vermischung des I. Destillats und des mit  $\frac{1}{3}$  seines Gewichtes Weingeist versetzten II. Destillats ein mehr denn 0,1 procentiges Bittermandelwasser hervorgehen, so mischt man sie, bestimmt den Gehalt der Mischung und verdünnt mit dem III. Destillat, indem man die oben entwickelte Berechnung anstellt.

**Eigenschaften.** Das Bittermandelwasser des Arzneibuches ist eine klare oder fast klare (und in Folge der Erhöhung des Weingeistzusatzes auch klar

bleibende), farblose, völlig flüchtige, neutral oder sehr schwach sauer reagirende Flüssigkeit von schwach brennendem Geschmacke und dem eigenthümlichen Geruch und Geschmack nach bitteren Mandeln. Das spez. Gewicht, welches einerseits zur Kontrolle des Alkoholgehaltes, andererseits mit Rücksicht darauf festgestellt werden soll, dass bei der auszuführenden Gehaltsbestimmung das Bittermandelwasser abzumessen ist, soll = 0,970—0,980 betragen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Bittermandelwasser frisch bereitet im Wesentlichen eine 22,5 Vol-Proc. Alkohol enthaltende wässerige Flüssigkeit, welche Benzaldehydcyanhydrin, kleine Mengen freien Cyanwasserstoffes und freien Benzaldehydes gelöst enthält. Im Verlaufe der Aufbewahrung können sich, wie S. 329 begründet wurde, noch bilden: Ammoniak, Cyanammonium, Ammoniumformiat, Benzhydramid und Benzoin. Das Benzoin schied sich im Verlaufe der Aufbewahrung bei den früheren Präparaten bisweilen krystallinisch aus; nach der gegenwärtigen Vorschrift bleibt es in Lösung.

Macht man Bittermandelwasser mit Kali- oder Natronlauge alkalisch, fügt hierauf etwas Ferrosulfat und Ferrichlorid hinzu und säuert mit Salzsäure an, so entsteht ein Niederschlag von Berliner Blau.

Dampft man Bittermandelwasser mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium zur Trockne, zieht mit Wasser aus und filtrirt, so giebt das Filtrat auf Zusatz von Ferrichlorid eine von Rhodaneisen herrührende rothe Färbung.

**Prüfung.** Bittermandelwasser sei klar oder fast klar. Es röthe blaues Lackmuspapier nicht. Dieser letzten Forderung wird es nicht immer genügen; empfindliches blaues Lackmuspapier wird in der Regel schwach geröthet werden.

Fällt man die freie Blausäure durch Zusatz von Silbernitratlösung aus, so muss sein eigenartiger starker Geruch doch erhalten bleiben, weil das freie Benzaldehyd und das Benzaldehydhydrin noch unzersetzt vorhanden sind. Durch Mischen von Weingeist, Wasser und Blausäure bereitete Präparate würden bei dieser Prüfung völlig geruchlos werden.

5 ccm Bittermandelwasser dürfen, auf einem Uhrglase verdampft, keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Ein geringer Rückstand hinterbleibt stets, derselbe ist farblos und amorph und kann aus einem Theil der schon erwähnten Bestandtheile bestehen. Dampft man den Rückstand mit Salzsäure ein, so dürfen sich würfelförmige Krystalle von Kalium- oder Natriumchlorid nicht erkennen lassen, andernfalls wäre das Wasser irgend einer Künstelei (Zusatz von KCN, NaCl etc.) verdächtig.

Die Prüfung auf den Gehalt an Cyanwasserstoff ist schon vorher S. 332 besprochen:

Da 10 ccm Bittermandelwasser = 1,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung bis zur eintretenden Trübung verbrauchen sollen, so berechnet sich der Gehalt an Blausäure HCN zu — 0,0992—0,1002 Proc.

Als mittlerer Gehalt ist 0,1 Proc. anzunehmen.

Die Forderung, dass mindestens 1,8 ccm Silbernitratlösung verbraucht werden sollen, ist nicht sehr glücklich gefasst; wir vervollständigen sie dadurch, dass höchstens 2,0 ccm verbraucht werden dürfen: das würde dann einem Gehalte von etwa 0,11 Proc. HCN entsprechen. Ja, es empfiehlt sich, dem Bittermandelwasser diese Stärke zu geben, da es im Verlaufe der Aufbewahrung doch etwas schwächer wird.

**Aufbewahrung.** Das Bittermandelwasser ist vorsichtig und, da die schon erwähnten Veränderungen durch Einwirkung des Lichtes begünstigt werden, vor Licht geschützt aufzubewahren.

Ein Zusatz von 1 Proc. Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure ist zwar geeignet, das Verderben des Bittermandelwassers aufzuhalten, nach dem Arzneibuch indessen nicht zulässig. Für den Arzneiverkehr im Kriege und in den überseeischen Kolonien, sowie auf Schiffen würde ein solcher Säurezusatz unbedingt zu empfehlen sein.



**Anwendung.** Der Heilwerth des Bittermandelwassers beruht auf seinem Gehalt an Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin. In Folge dessen wirkt es beruhigend auf das Nervensystem, setzt die Körpertemperatur herab und mässigt fieberartige Zustände. Man giebt das Bittermandelwasser zu 15—25—50 Tropfen oder zu 0,6—1,0—2,0 g mehrmals am Tage rein oder in Mischungen mit Narcoticis (Extr. Opii, Morphin, Extr. Hyoscyami, Extr. Belladonnae etc.), auch verdünnt bei schmerzhaften, von Krämpfen begleiteten Leiden und Entzündungen der Brust- und Unterleibsorgane, besonders bei Entzündungen der Athmungsorgane und verschiedenen Leiden des Herzens, bei Tuberkulose der Lungen, Koliken, Veitstanz, Hysterie etc. Aeusserlich wendet man es in Klystieren (1—2 auf 100) und zu Einspritzungen (1 auf 100) an. Inhalationen werden nicht empfohlen. Die grösste Einzelgabe beträgt 2,0 g, die grösste Tagesgabe 8,0 g. Bei starker Verdünnung hören diese Gaben erfahrungsgemäss auf, Maximaldosen zu sein, denn wenn der Arzt eine Mixtur mit 200,0 Aqua Cerasorum, mit der Signatur stündlich einen Esslöffel zu nehmen, verordnet, wobei also 10 g *Aqua Amygdalarum amararum* in Zeit von 15 Stunden verbraucht werden, dürfte diese Dosis schwerlich zu beanstanden sein. Die Maximaldosen sind nur dann zu beachten, wenn keine oder doch nur eine geringe Verdünnung vorliegt.

Der freihändige Verkauf von Bittermandelwasser in Drogenhandlungen und Apotheken ist verboten. Aerztliche Verordnungen von Bittermandelwasser dürfen ohne erneute ärztliche Verordnung wiederholt werden, wenn die Einzelgabe des Bittermandelwassers nicht mehr als 1 g, oder die Gesamtmenge des verordneten Bittermandelwassers nicht mehr als 2 g beträgt.

**Chloralcyanhydrin**, Chloralcyanhydrat,  $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{HCN}$ , ist von Hermes als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen worden. 6,46 g Chloralcyanhydrat enthalten 1 g Cyanwasserstoff. Daher würde eine Lösung von 0,06 g Chloralcyanhydrat in 10 ccm Wasser etwa dem Bittermandelwasser entsprechen.

**Benzaldehydcyanhydrin**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} \cdot \text{HCN}$ , empfiehlt O. Linde synthetisch zu erzeugen und alsdann aus diesem Präparat durch Auflösen in einer Mischung von Weingeist und Wasser einen Ersatz des Bittermandelwassers darzustellen.

**Aqua Amygdalarum diluta**, **Aqua Amygdalarum amararum diluta**, **Aqua Cerasorum**, **Aqua Cerasorum amygdalata**, **Kirschwasser**, **Mandelwasser**, nach Pharm. Germ. ed. I eine Mischung aus einem (1) Theile Bittermandelwasser und neunzehn (19) Theilen destillirtem Wasser. In früherer Zeit wurde dieses Wasser durch Destillation aus den zerstoßenen Kernen der sauren Kirschen bereitet. Zur Darstellung dieses Wassers sind erforderlichlich:

Aq. Ceras. s. Amygd. dil.	Aq. dest.	Aqua Amygd. conc.	Aq. Ceras. s. Amygd. dil.	Aq. dest.	Aqua Amygd. conc.
30 g	28,5 g	1,5 g	110 g	104,5 g	5,5 g
40 "	38,0 "	2,0 "	120 "	114,0 "	6,0 "
50 "	47,5 "	2,5 "	130 "	123,5 "	6,5 "
60 "	57,0 "	3,0 "	140 "	133,0 "	7,0 "
70 "	66,5 "	3,5 "	150 "	142,5 "	7,5 "
80 "	76,0 "	4,0 "	160 "	152,0 "	8,0 "
90 "	85,5 "	4,5 "	170 "	161,5 "	8,5 "
100 "	95,0 "	5,0 "	180 "	171,0 "	9,0 "

**Vorsicht.** Man hüte sich, dieses nur 0,005 Proc. Cyanwasserstoff enthaltende Kirschwasser mit dem Bittermandelwasser zu verwechseln.

**Aqua Laurocerasi** ist das aus frischen Kirschlorbeerblättern destillirte Wasser mit einem dem Bittermandelwasser entsprechenden Gehalte an Cyanwasserstoff. Das Arzneibuch gestattet es dem Apotheker, an Stelle des Kirschlorbeerwassers das Bittermandelwasser abzugeben. Wenn der Apotheker aber ein aus Kirschlorbeerblättern destillirtes Wasser vorrätig hält, so muss dieses folgerichtig bezüglich seines Gehaltes an Weingeist und Cyanwasserstoff mit dem Bittermandelwasser übereinstimmen.

Ueber Ausscheidungen in Lösungen von Morphinsalzen in Bittermandelwasser vergl. unter *Morphinum hydrochloricum*.

## Aqua Calcariae.

**Kalkwasser.** Aqua Calcariae ustae. Aqua Calcis. Calcaria soluta. Solutio Hydratis calcici. Eau de chaux. Lime water. Kalkvand (Dän., Norweg.).

1 Th. gebrannter Kalk werde mit 4 Th. Wasser gelöscht und unter Umrühren mit 50 Th. Wasser gemischt. Nach einigen Stunden giesse man die Flüssigkeit fort und vermische den Bodensatz mit weiteren 50 Th. Wasser. Zum Gebrauche werde filtrirt; das erhaltene Kalkwasser sei klar, farblos und von stark alkalischer Reaktion.

100 cem Kalkwasser, mit 4 cem Normal-Salzsäure gemischt, dürfen eine saure Flüssigkeit nicht geben.

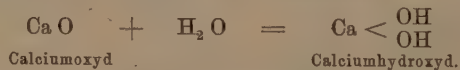
**Geschichtliches.** Als Arzneimittel kam das Kalkwasser in der Mitte des vorigen Jahrhunderts zur Anwendung, doch pflegte man bis gegen die Mitte dieses Jahrhunderts das filtrirte Kalkwasser aufzubewahren. Die I. Ausgabe der Pharm. Germ. schrieb die Aufbewahrung über Calciumhydroxyd vor. Die Anweisung, den ersten Ansatz des Kalkwassers wegzuschütteln, stammt von Hager (s. Hager's Kommentar z. Pharm. Germ. I.).

*Aqua Calcis Rulandi (ad membra adusta)*, vor 150 Jahren in Gebrauch, bestand aus Kalkwasser, welches mit Kupfervitriol gebläut und mit Bleiacetat milchig weiss gemacht war; es war daher nicht sowohl Kalkwasser, als vielmehr Bleiwasser.

**Darstellung.** Hierzu ist zunächst eine hinreichende Menge Aetzkalk (gebrannter Kalk) zu löschen. Man wähle möglichst weiss aussehende Stücke, am besten *Calcaria usta e marmore*, aus. Das Arzneibuch schreibt vor, 1 Th. gebrannten Kalk mit 4 Th. Wasser zu löschen. Da die verschiedenen Sorten Kalk sich beim Löschen sehr verschieden verhalten und sogar die einfache Operation des Kalklöschens gelernt sein will, so wird man zweckmässig nicht etwa die 4 Th. Wasser auf einmal zugliessen, sondern wie folgt verfahren:

Man bringt die ausgewählten und abgewogenen Kalkstücke in eine hinreichend grosse Porzellanschale und besprengt sie mit Hülfe einer Spritzflasche allmählich mit Wasser. Auf jedes Stück ist nicht mehr Wasser zu bringen, als sofort eingesogen wird. Die so angefeuchteten Stücke lässt man 1—5 Minuten stehen. Sobald sie völlig trocken erscheinen oder aber Dampfentwicklung zeigen, spritzt man wiederum etwas Wasser hinzu, worauf die Dampfentwicklung lebhafter wird und die Stücke unter Aufblähen und knallendem Geräusch zerfallen. Durch wiederholte kleine Zusätze von Wasser zu den in der Reaktion begriffenen Stücken kann man das Löschen so leiten, dass man sofort ein Kalkhydrat von fettartigem Aussehen erhält. Kalkstücke, welche sich beim Löschen erheblich träger zeigen als der Durchschnitt, beseitigt man am besten.

Durch das Löschen, zu welchem nach Vorschrift des Arzneibuches 4 Th. Wasser verwendet werden sollen, wird der Aetzkalk (oder das Calciumoxyd) unter Aufnahme von Wasser in Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) umgewandelt:



Den entstandenen Brei von Calciumhydroxyd rührt man mit 50 Th. Wasser gut an und bringt die Mischung in eine Flasche, welche gut zu verstopfen ist. Wenn sich die Flüssigkeit nach einigen (6) Stunden geklärt hat, so giesst man die klare wässrige Lösung von dem noch ungelösten Calciumhydroxyd ab, beseitigt das so erhaltene Kalkwasser und fügt zu dem Rückstande noch 50 Th. Wasser. Um ein mit Calciumhydroxyd möglichst gesättigtes Kalkwasser zu gewinnen, ist es nöthig, die das Gemisch enthaltende Flasche während der nächsten 1—2 Tage öfter durchzuschütteln und das Kalkwasser nicht sofort in Gebrauch zu nehmen.

Die Beseitigung des ersten Auszuges hat folgenden Grund: der zum Brennen benutzte Kalkstein enthält ausser Calciumkarbonat in der Regel noch etwas Thon (Aluminiumsilicat) und verwitterten Feldspath (Aluminium-Kaliumsilikat). Beim Brennen des Kalksteins wird das Aluminium-Kaliumsilikat zer-

legt unter Bildung von Calciumsilikat und von Kaliumhydroxyd (Aetzkali). — Diese im gebrannten Kalk stets vorhandenen kleinen Mengen Aetzkali sollen durch das erste Ausziehen beseitigt werden.

Vom chemischen Standpunkte ist das Kalkwasser als eine gesättigte Auflösung von Calciumhydroxyd ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2 = 74$ ) in Wasser anzusehen. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des Calciumhydroxydes in Wasser liegen nachstehende Angaben vor: 1000 Th. Wasser von  $15^\circ \text{C.}$  lösen 1,652 Th. Calciumhydroxyd (entsprechend 1,25 Th. Calciumoxyd  $\text{CaO}$ ). 1000 Th. Wasser von  $100^\circ \text{C.}$  lösen nur etwa 0,83 Th. Calciumhydroxyd auf. Calciumhydroxyd ist also leichter löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur als in siedendem Wasser. Daher trübt sich (gesättigtes) klares Kalkwasser beim Erhitzen unter Abscheidung von Calciumhydroxyd, welches in mikroskopischen Kryställchen ausfällt.

**Eigenschaften.** Das filtrirte Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von alkalischem, etwas herbem, erdigem Geschmack, welche rothes Lackmuspapier bläut, Curcumapapier bräunt, durch eingeblassene Luft (namentlich durch die ausgeathmete Luft) und auch durch eine Lösung des Ammoniumoxalates stark getrübt wird. Mit einem gleichen Gewicht Leinöl vermischt und geschüttelt, muss es ein gleichförmiges Liniment geben. In einem Probircylinder zum Kochen erhitzt, trübt es sich unter Ansetzen kleiner mikroskopischer Krystalle von Calciumhydroxyd s. vorher.

100 ccm des filtrirten Wassers, mit 4 ccm Normal-Salzsäure gemischt, dürfen eine saure Flüssigkeit nicht geben. Diese, den vorschriftsmässigen Gehalt an Calciumhydroxyd feststellende Prüfung wird in der Weise ausgeführt, dass man zu 100 ccm Kalkwasser einige Tropfen Phenolphthaleinlösung giebt und zu der nunmehr rothgefärbten Flüssigkeit 4 ccm Normal-Salzsäure zufließen lässt. Es darf hierdurch die Rothfärbung nicht aufgehoben werden. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Hieraus folgt, dass 1 ccm Normal-Salzsäure, welcher 0,0365 g HCl enthält = 0,037 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sättigen wird.

$$4 \times 0,037 \text{ g} = 0,148 \text{ g } \text{Ca}(\text{OH})_2.$$

Daraus ergibt sich, dass in 100 ccm Kalkwasser mindestens 0,148 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gelöst sein müssen, entsprechend 0,112 g  $\text{CaO}$ . Der Kalk muss in einem alkalisch reagirenden Kalkwasser als Calciumhydroxyd enthalten sein, da Calciumkarbonat in kohlensäurefreiem Wasser so gut wie unlöslich ist.

**Aufbewahrung.** Wegen der Eigenschaft des Calciumhydroxydes, aus der Luft Kohlensäure begierig aufzunehmen und damit unlösliches Calciumkarbonat zu bilden, soll das Kalkwasser in gut verkorkten und tektirten Glasflaschen aufbewahrt werden. (Glasstopfen inkrustiren mit Calciumkarbonat und schliessen dann nicht dicht.) Steinzeugene Gefässe eignen sich als Standgefässe nicht.

Da das der Luft ausgesetzte Kalkwasser an seiner Oberfläche Calciumkarbonat bildet, dieses niedersinkt, um der Bildung einer neuen Menge Karbonat Raum zu lassen, so kann es sich ereignen, dass bei mangelhaftem Verschlusse der Standflaschen das gesammte Calciumhydroxyd des Kalkwassers in Karbonat verwandelt ist und der Bodensatz aufhört, an das Wasser Calciumhydroxyd abzugeben. Um diesem Umstande zu begegnen, sollte man je nach dem Verbräuche in bestimmten Zeiträumen, z. B. alle 4, 8 oder 16 Wochen an eine neue Bereitung des Kalkwassers herangehen. Ueber die Aufbewahrung des gebrannten Kalkes vergl. man unter *Calcaria usta*.

**Dispensation.** Das Kalkwasser, welches dispensirt werden soll, ist zu diesem Zwecke zu filtriren. Man schüttelt den Inhalt des Standgefässes kräftig um und filtrirt eine halbe Minute später die geforderte Menge des Kalkwassers ab.



Die Filtration bietet keine Schwierigkeit und geht schnell von Statten. Das Klarabgiessen aus dem Standgefäss ist nicht gützuheissen, weil an der Oberfläche der abgesetzten Flüssigkeit trotz besten Verschlusses der Flasche immer kleine Calciumkarbonattheilchen vorhanden sind und von der klaren Flüssigkeit beim Abgiessen mitgeführt werden.

Das zu filtrirende Wasser sollte stets eine mittlere Temperatur haben.

**Anwendung.** Man giebt das Kalkwasser allein oder mit Fleischbrühe, Milch oder einem aromatischen Wasser gemischt in Dosen von 25—250 g gegen Magensäure, Magenulcerationen, Diarrhoe der Kinder beim Entwöhnen von der Mutterbrust, chronischen Ruhren, Darmgeschwüren, bei Tuberkulose, chronischer Bronchitis, chronischem Blasenkatarrh, Albuminurie. Aeusserlich wird es zu Waschungen und Umschlägen bei nässenden Wunden, Brandwunden, als Gurgelwasser etc. gebraucht. Ein vielgebrauchtes *Linimentum contra combustiones* ist ein Gemisch aus gleichen Theilen Leinöl und Kalkwasser. Da das Kalkwasser die Eigenschaft besitzt, pseudomembranöse Gebilde zu lösen, so wird es auch zu Inhalationen (vermittelt des Zerstäubungsapparates) bei Croup und Diphtherie angewendet. In der pharmaceutischen Praxis benutzt man es, um Brunnenwasser kohlensäurefrei zu machen. Man setzt dem Brunnenwasser eine entsprechende Menge Kalkwasser zu, rührt um und lässt das entstandene Calciumkarbonat absetzen.

## Aqua carbolisata.

**Karbolwasser. Karbolsäurewasser. Phenyl-Wasser. Phenol-Wasser. Aqua phenylata. Eau phéniquée. Carbolic water. Phenol-water.**

Eine Mischung aus 33 Theilen verflüssigter Karbolsäure und 967 Theilen Wasser. — Klare, in 100 Theilen 3 Theile Karbolsäure enthaltende Flüssigkeit.

**Geschichtliches.** In den Jahren 1860—1862 führte sich in Frankreich eine *eau phéniquée* ein, eine Auflösung von 1 Th. Karbolsäure in 99 Th. Wasser. Die Pharm. Germ. ed. II hatte unter dem Namen *Aqua carbolisata* ebenso wie das Arzneibuch eine 3procentige wässrige Karbolsäurelösung aufgenommen.

**Darstellung.** Zu der Vorschrift des Arzneibuches ist nur wenig hinzuzufügen. Es empfiehlt sich, die zu bereitenden Mengen des Karbolwassers dem Verbrauche anzupassen und den Vorrath, wenn er deutliche Färbung angenommen hat, wegzugiessen, bez. zur Desinfektion des Abortes etc. zu benutzen. Zur Bereitung wählt man farblose Karbolsäure und frisch destillirtes Wasser.

Da das *Acidum carbolicum liquefactum* des Arzneibuches aus 10 Th. Karbolsäure und 1 Th. Wasser bereitet ist, so entsprechen die zu verwendenden 33 Th. *Acidum carbolicum liquefactum* = 30 Th. reiner Karbolsäure, das Karbolwasser enthält daher 3 Proc. Karbolsäure.

**Eigenschaften.** Frischbereitet ist Karbolwasser farblos, nach einiger Zeit der Aufbewahrung färbt es sich schwach gelblich. Nach dem Wortlaute des Arzneibuches wird zwar Farblosigkeit des Karbolwassers nicht verlangt, indessen liegt es im eigenen Interesse des Apothekers, nur farbloses Karbolwasser abzugeben.

Das 3procentige Karbolwasser zeigt nicht die unangenehme Eigenschaft, sich bei niedriger Temperatur unter Ausscheidung von Karbolsäure zu trüben (wie dies für das 5procentige bekannt ist). Dagegen hat man bei der Bereitung genau darauf zu achten, dass die zugesetzte Karbolsäure auch wirklich in Lösung geht und sich nicht etwa als Tröpfchen zu Boden setzt. Man sollte es daher vermeiden, Karbolwasser in Steinkrügen etc. zu mischen, welche den Zustand des Präparates nicht erkennen lassen.

Im Interesse der Haltbarkeit empfiehlt es sich, das Karbolwasser vor Licht geschützt aufzubewahren.

Da das Arzneibuch sich über die Feststellung des Karbolsäuregehaltes nicht äussert, so sei hier auf die Arbeit von Beckurts (Archiv. d. Pharm. 1886, 563) nur hingewiesen.

**Anwendung.** Ueber die Anwendung der Karbolsäure ist S. 70 das Nöthige angegeben worden. Karbolwasser ist diejenige Form, in welcher die Karbolsäure zum Auswaschen von Wunden und Körperhöhlen, sowie auch vom Volke am häufigsten und in den grössten Mengen verwendet wird. — Da Karbolsäure durch Resorption tödtlich wirken kann, so gebe man Karbolwasser im Handverkauf stets mit einem „Aeusserlich“ versehen ab.

## Aqua chlorata.

**Chlorwasser. Aqua Chlori. Chlorum solutum. Liquor Chlori. Aqua oxymuriatica. Chlore liquide. Hydrochlore. Eau chlorée. Chlorine water. Solution of chlorine.**

Klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von ersticken- dem Geruche, welche blaues Lackmuspapier sofort bleicht und in 1000 Th. mindestens 4 Th. Chlor enthält.

Werden 25 g Chlorwasser in eine wässrige Lösung von 1 g Kalium- jodid eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 28,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Scheele stellte zuerst im Jahre 1774 freies Chlor dar, als er Braunstein (Manganhyperoxyd) mit Salzsäure behandelte. Er erkannte das Chlor als eine besondere Luftart und nannte sie dephlogistisirte Salzsäure, indem er, der damals noch gültigen Stahl'schen Theorie vom Phlogiston folgend, annahm, dass der Braunstein der Salzsäure das Phlogiston entzogen habe. Als sich die Lavoisier'schen antiphlogistischen Ansichten Eingang verschafften, war es Berthollet, welcher im Jahre 1785 zu beweisen suchte, dass bei gegenseitiger Einwirkung von Braunstein und Salzsäure letztere Sauerstoff aus dem Braunstein aufnehme und oxygenirt (oxydirt) werde. Daher erhielt das Chlor den Namen oxygenirte Salzsäure, *Acidum oxymuriaticum*. Ein Vierteljahrhundert später bemühten sich Gay-Lussac und Thénard vergeblich, der oxygenirten Salzsäure Sauerstoff zu entziehen, und gelangten zu der ziemlichen Gewissheit, dass diese oxygenirte Salzsäure ein einfacher Körper (Element) sein müsse. 1810 erkannte H. Davy mit aller Sicherheit in dieser Säure einen einfachen Körper, d. h. ein Element, und nannte dasselbe wegen seiner grüngelben Farbe Chlorine, von dem griechischen *χλωρός*, grüngelblich. Erst 1830 führte sich die Bezeichnung Chlor als die gebräuchlichere ein.

**Vorkommen in der Natur.** Freies Chlor kommt in der Natur nicht vor, wohl aber in unermesslich grossen Mengen verbunden mit Metallen, besonders mit Natrium als Steinsalz, Kochsalz.

**Chlor und seine Eigenschaften.** *Chlorum, Chlorine*, Chlor, Chlorgas (Cl. = 35,5, revidirt = 35,37) ist ein zu den Nichtmetallen (Metalloiden) gerechnetes Element, bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von grünlichgelber Farbe, welches sich durch Druck und Kälte zu einer schweren, dunkelgelben Flüssigkeit verdichten lässt. Es ist bei mittlerer Temperatur etwa  $2\frac{1}{2}$  mal spezifisch schwerer als die atmosphärische Luft. 100 ccm Chlorgas wiegen annähernd 0,31 g. 1 Vol. Wasser von 10° C. vermag 3 Vol., von 16° C. nur halb soviel Chlorgas bei gewöhnlichem Luftdrucke zu absorbiren. Bei 0° bildet Chlor mit

Wasser ein gelblich weisses krystallinisches Hydrat, Chlorhydrat,  $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , welches sich bei wenigen Wärmegraden wieder in Chlorgas und Wasser zer-  
setzt. Reines Chlorgas ist eingeathmet ein tödtliches Gift. In grösserer Menge  
mit Luft eingeathmet, erzeugt es heftigen Katarrh und selbst unheilbare  
Lungenleiden. Als Gegengift eingeathmeten Chlorgases dienen Aufathmen  
von Weingeist und Aetherdampf, Ammoniak, besonders aber Gebrauch des  
Hager'schen Olfactoriums und Einnehmen von Aetherweingeist, *Liquor Ammonii  
anisatus*, *Spiritus Aetheris nitrosi*.

**Flüssiges Chlor** wird gegenwärtig fabrikmässig dargestellt und in druck-  
festen Gefässen in den Handel gebracht.

**Darstellung** des Chlorwassers. Obgleich das Arzneibuch keine Vor-  
schrift zur Darstellung angiebt und damit den Ankauf vom Drogisten gestattet,  
so ist gerade dieses Präparat im Verlaufe der Darstellung, Verpackung, Ver-  
sendung, des Umfüllens, der Aufbewahrung so veränderlich, dass man zur

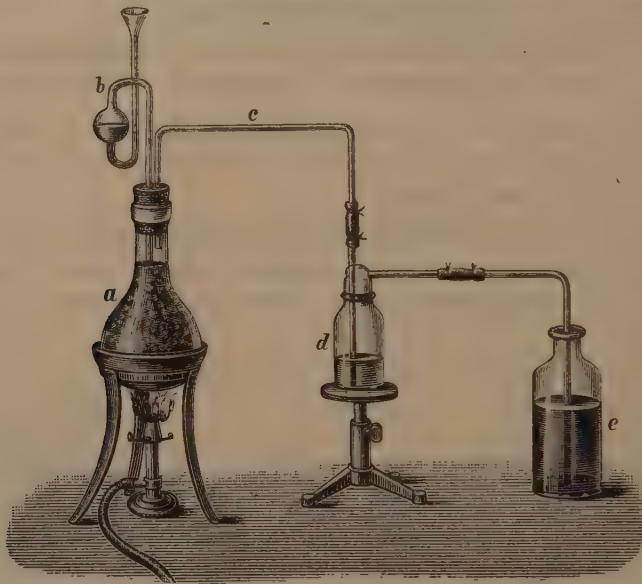


Fig. 75. Apparat zur Chlorgasdarstellung aus Braunstein und Salzsäure.

Darstellung gezwungen ist, wenn man dieses Präparat stets von guter Be-  
schaffenheit zur Hand haben will. Einen grossen Vorrath zu halten, ist nicht  
rathsam, denn trotz guter Aufbewahrung verdirbt es, und kleine Portionen  
lassen sich, wenn man den bezüglichen Apparat zur Hand hält, in sehr kurzer  
Zeit bereiten.

Das Chlorwasser ist ein mit Chlorgas gesättigtes Wasser. Bei mittlerer  
Temperatur absorbiert Wasser ungefähr 2 Volume, bei 10–12° nahe 3 Volume  
Chlorgas. Obgleich die Darstellung des Chlorwassers keine Schwierigkeit dar-  
bietet, so hat man dennoch in Betreff der Chlorgasentwicklung und der Aus-  
führung der Absorption des Chlorgases durch das Wasser eine Menge Vor-  
schläge gemacht und ebensoviel Apparate zusammengestellt. Wie in allen  
Fällen, so dürfte auch hier das einfachste Verfahren das beste sein. S. Fig. 75.

Ein Stehkolben *a*, der unter der Bezeichnung „Chlorgaskolben“ in der Reihe  
der anderen gläsernen Apparate zur Hand steht, wird bis zu  $\frac{3}{4}$  seines Rauminhaltes  
mit ungefähr haselnussgrossen und durch Absieben vom Pulver befreiten Braunstein-



stücken gefüllt, auf ein Drahtnetz oder in ein Sand- oder Wasserbad gestellt, mit einer angemessenen Menge<sup>1)</sup> roher Salzsäure beschickt, mit einem Stopfen, dem ein gläsernes Gasleitungsrohr *c* und ein Sicherheitsrohr *b* eingesetzt ist, geschlossen.

Das entwickelte Chlorgas wird, um mitübergegangene Salzsäure zu beseitigen, zuerst in einer, wenig Wasser enthaltenden Waschflasche *d* gewaschen, sodann zur Absorption in destillirtes Wasser *e* geleitet.

Da das Einathmen von Chlor schädlich ist, so nehme man die Operation unter einem gut wirkenden Abzuge oder im Freien vor. Da das Chlorwasser durch direktes Sonnenlicht, ebenso durch zerstreutes Tageslicht Zersetzung erfährt, so stelle man die Absorptionsflasche in eine Papphülle oder umwickele sie mit einem Tuche.

Wird eine Salzsäure mit einem Gehalte von 30–35 Proc. Chlorwasserstoff angewendet, so geht die Chlorentwicklung längere Zeit ohne künstliche Erwärmung vor sich. Sobald die in dem Absorptionswasser aufsteigenden Gasblasen spärlich auftreten, wird der Kolben gelinde erwärmt. Eine Temperatur von 50–70° C. genügt. Hat man kein zu grosses Entwicklungsgefäß und hat man dieses auf ein Drahtnetz gestellt, so genügt die kleine Flamme einer Weingeistlampe, es darf aber die Flamme das Drahtnetz (oder den Kolbenboden) nicht berühren, weil eine starke örtliche Erhitzung am Kolbenboden ein Zerspringen desselben herbeiführen könnte. Zur Darstellung von 3 Liter Chlorwasser genügt ein Kolben von 500 ccm Rauminhalt, welcher zu  $\frac{3}{4}$  mit Brauneinstücken und mit 200–250 g einer rohen 29 bis 30 procentigen Salzsäure beschickt wird. Zwei Flaschen I und II von weissem Glase und mit Glasstopfen versehen, jede nur bis zur Hälfte ihres Rauminhaltes mit ausgekochtem destillirtem Wasser beschickt und durch eine Hülle vor Tageslicht geschützt, stehen zur Hand. In das Wasser der einen Flasche I lässt man nun durch das Gasleitungsrohr das Chlorgas hineintreten, so lange, bis sich der Raum über dem Wasser mit dem grünlichgelben Chlorgase angefüllt zeigt. Man nimmt alsdann diese Flasche fort und legt die andere Flasche II vor, jene aber verschliesst man mit dem Stopfen sofort und schüttelt sie kräftig. Das Wasser absorbiert das Gas, und wenn man die Flasche dann öffnet, so strömt mit Gewalt die äussere Luft hinein. Ist der leere Raum der Flasche II mit Chlorgas gefüllt, so nimmt man sie fort, verschliesst sie mit dem Stopfen und legt wieder die Flasche I vor. Die von der Gasleitungsrohre weggenommene Flasche wird ebenfalls geschüttelt. Dieses Wechseln der Flaschen und das Schütteln geschieht so oft, bis das Wasser Chlorgas nicht mehr absorbiert, bis also nach dem Schütteln der leere Raum der Flasche mit gelbgrünlichem Gase gefüllt bleibt und beim Aufheben des Stopfens ein Eindringen der Luft nicht bemerkbar ist. Mit dem auf diese Weise dargestellten Chlorwasser, welches bei der später vorzunehmenden Prüfung den richtigen Gehalt zeigte, werden dunkle Flaschen von 200 ccm Rauminhalt mit gut eingeriebenen Glasstopfen bis zur Mündung angefüllt, die Glasstopfen aufgesetzt, mit kaltem Wasser die Flaschen abgespült, mit einem Tuche abgetrocknet, dann sogleich mit feuchtem Pergamentpapier dicht tektirt und nun alsbald in den Kellerraum gebracht. Diese Operationen geschehen an einem luftigen Orte, und man hütet sich immer sorgsam, Chlorgas aufzuathmen. Sollte letzteres dennoch geschehen sein, so gebrauche man sofort die oben Seite 340 angegebenen Gegenmittel.

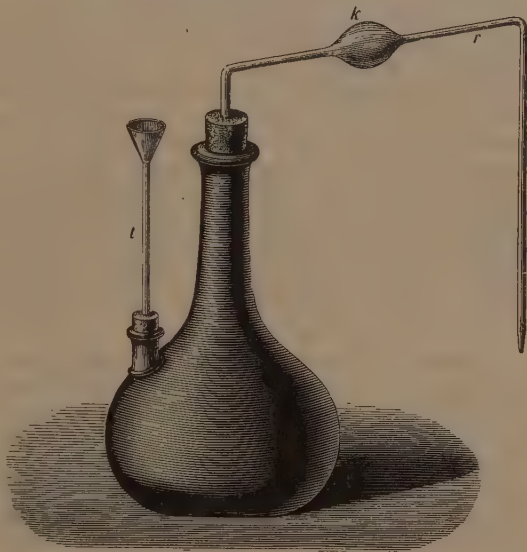


Fig. 76. Thonkolben zur Chlorgasentwicklung.

<sup>1)</sup> Der Braunstein muss noch aus der Salzsäure herausragen.

Der Kolben wird geöffnet, die Flüssigkeit in eine Kloake gegossen und das zurückbleibende Manganhyperoxyd einige Male durch Eingiessen von Wasser und Ausgiessen abgewaschen. Nachdem man alles Wasser aus dem Kolben hat abtropfen lassen, schliesst man ihn wieder mit dem Stopfen und dem Gasleitungsrohr und hebt ihn für eine spätere Operation auf.

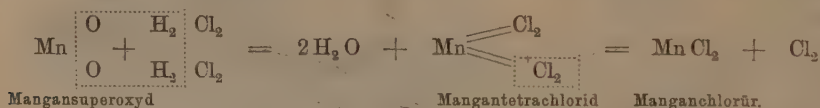
**Darstellung grösserer Mengen Chlorwasser.** Die Zerbrechlichkeit der gläsernen Kolben, die Erneuerung der durch das Chlorgas zerstörten Korkstopfen sind sehr unangenehme Umstände, welche man so viel als möglich zu vermeiden sucht. Man hat daher Kolben von feuerfestem Thon, die auf spezielles Verlangen mit eingeriebenen und durchbohrten Stopfen aus gebranntem Thon oder aus Talkstein versehen werden, als Chlorgasentwickelungsgefässe angefertigt. Sollte das Gasleitungsrohr nicht dicht die Bohröffnung schliessen, so nimmt man etwas Siegellack zu Hülfe. Der Kolben hat eine Tubulatur zur Aufnahme eines Trichterrohrs, welches zugleich als Sicherheitsrohr dient. Man füllt den Kolben mit den Braunsteinstücken, setzt das Gasleitungsrohr auf (macht den Stopfen erforderlichen Falles mit Kitt dicht) und giesst durch das Trichterrohr, welches bis auf den Boden des Kolbens reicht, die Säure.

Wie in der Abbildung ersichtlich, ist dem Kolben ein Gasleitungsrohr aufgesetzt. Dieses Rohr hat in der Mitte des aufsteigenden Theiles *r* eine kugelförmige Erweiterung, in welcher sich etwa in Folge der Gasentwicklung fortgerissene Theilchen des Kolbeninhaltes neben Feuchtigkeit ansammeln und daraus bei grösserer Anhäufung in den Kolben zurückfliessen können. (Fig. 76.)

Die Darstellung von Chlor aus Chlorkalkwürfeln im Kipp'schen Apparate ist für chemische Laboratorien ganz zweckmässig, zur Erzeugung von Chlorwasser aber bieten diese Würfel keinen Vortheil.

Da Wasser von  $+9$  bis  $+10^{\circ}$  C. die grösste Menge Chlorgas absorbiert, so empfiehlt es sich, das mit Chlor zu sättigende Wasser auf dieser Temperatur zu erhalten, im Sommer durch Einstellen der Absorptionsgefässe in Eiswasser, im Winter durch Einstellen in erwärmtes Wasser. Letztere Vorsichtsmassregel verabsäume man im Winter unter keinen Umständen, da sich sonst bei  $-1$  bis  $+3^{\circ}$  C. Krystalle von Chlorhydrat  $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  bilden, welche in der Regel die Glasröhren verstopfen.

**Chemie.** Die Darstellung von Chlor aus Mangansuperoxyd und Salzsäure verläuft in zwei Phasen: In der Kälte löst die Salzsäure das Mangansuperoxyd ohne Entwicklung von Chlor zu Manganetrachlorid, welches beim Erwärmen in Manganchlorür und Chlor zerfällt.

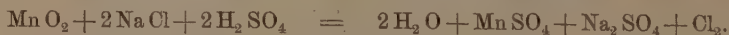


Zur Abscheidung von Chlor aus Salzsäure existirt noch eine Reihe anderer Vorschriften, welche sämmtlich darauf beruhen, dass der Wasserstoff der Salzsäure durch einen leicht Sauerstoff abgebenden Körper (ein Superoxyd) zu Wasser oxydirt wird, wodurch das Chlor in Freiheit gesetzt wird  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ .

Daher kann man Chlor erhalten durch Erhitzen von Salzsäure mit: Chromsäureanhydrid  $\text{CrO}_3$ , Barymsuperoxyd  $\text{BaO}_2$ , Bleisuperoxyd  $\text{PbO}_2$ , Mangansuperoxyd  $\text{MnO}_2$ , Chlorsäure  $\text{ClO}_3\text{H}$  und Kaliumchlorat  $\text{KClO}_3$ .

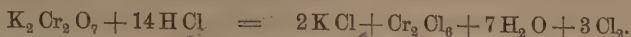
Von Mischungen, welche in der Praxis zur Chlordarstellung im Gebrauche sind, seien noch die folgenden angeben:

**A.** 160 Th. Kochsalz, 100 Th. Braunstein, 150 Th. Engl. Schwefelsäure und 75 Th. Wasser. Die Schwefelsäure wird mit dem Wasser verdünnt, ehe man sie auf das Gemisch aus Kochsalz und Braunstein giesst. 10 Th. Kochsalz geben über 50 Th. Chlor aus. Ist nicht vortheilhafter als die vorher angegebene Vorschrift.



**B.** 10 Th. Kaliumdichromat, 15 Th. Wasser und 70 Th. einer Salzsäure von 1,120 spez. Gewicht (oder 30 Th. Wasser und 52 Th. einer rohen Säure von 1,160—1,170 spez. Gewicht). Die Entwicklung aus dieser Mischung geschieht durch Erwärmen bis zum Aufkochen, und man erhält ungefähr 7 Th. Chlor. Im Anfange der Chlorgasentwicklung aus dieser Mischung tritt gemeinlich auch etwas Chlorwasserstoff mit dem Chlor in die Vorlage. Man muss daher das entwickelte Chlorgas besonders waschen. Das

so erzeugte Chlor ist theuer, weil man das entstehende Chromchlorid nicht gut verwerthen kann.



**Eigenschaften** des Chlorwassers. Völlig gesättigtes Chlorwasser ist eine klare, blass-grünlich-gelbliche Flüssigkeit von schwach styptischem, etwas scharfem Geschmacke und erstickendem Chlorgeruche. Lackmusfarbstoff und andere organische Farben werden durch dasselbe gebleicht. Der Luft ausgesetzt, stösst es Chlorgas aus, und unter dem Einflusse des Tageslichtes zersetzt es sich, indem das Chlor mit einer entsprechenden Menge Wasserstoff des Wassers Chlorwasserstoffsäure bildet und Sauerstoff frei wird:  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{O}$ . Es muss mindestens 0,4 Proc. freies Chlor enthalten.

**Aufbewahrung** des Chlorwassers. Da das Wasser nur zwischen 8 bis 12° C. die grössere Menge Chlor absorbiert, so wird auch das bei dieser Temperatur gesättigte Chlorwasser bei höheren Temperaturen mehr oder weniger Chlorgas entweichen lassen. Unsere Keller, welche durchschnittlich eine Temperatur von + 12° C. haben, eignen sich also am besten als Aufbewahrungsort des Chlorwassers. Als Aufbewahrungsgefässe passen starkwandige, gelbe oder blaue Flaschen von 100—200 ccm Rauminhalt mit etwas konischen Glasstopfen, welche Flaschen, bis unter den Stopfen mit dem Chlorwasser angefüllt, mit Pergamentpapier tektirt werden. Schwarze oder sogenannte Hyalithgläser haben das Unangenehme, dass sie nicht durchsichtig sind. Sie sind auch zwecklos, wenn man die mit Chlorwasser gefüllten Flaschen in einem mit Deckel versehenen Holzkasten placirt oder in Blechbüchsen einstellt. Die Hauptsache ist, dass in den Flaschen keine atmosphärische Luft vorhanden ist. Bei einer solchen Aufbewahrung, geschützt vor Licht und Luft, bleibt das Chlorwasser monatelang von untadelhafter Beschaffenheit. In dem Dispensirlokale hält man ein Gefäss mit Chlorwasser nicht gern zur Hand, sondern holt den jedesmaligen Bedarf aus dem Keller.

Bei **Dispensation** des Chlorwassers vergesse man nicht, dass dieses stets Chlor abgibt und daher, in eine Flasche gegossen, diese mit Chlorgas füllt. Giesst man nun aus einem anderen Gefässe Flüssigkeit dazu, so steigen die Chlordämpfe in dieses auf und ertheilen dem Inhalte Chlorgeruch. Das Chlorwasser wird daher stets den Mixturen zuletzt zugesetzt. Die Mixturen dispensirt man in gelben Gläsern, obgleich das freie Chlor in Arzneimischungen kaum eine Stunde frei bleibt und gewöhnlich gebunden wird. Mischungen aus Chlorwasser mit schleimigen Flüssigkeiten, Altheesirup, Altheeaufguss, gefärbten Zuckersäften etc. verlieren in wenigen Minuten ihren Chlorgeruch oder ihr freies Chlor; gefärbte Säfte werden ganz oder theilweise entfärbt. Wird Chlorwasser in einer Mischung abgegeben, in welcher eine Zersetzung oder Bindung des Chlors nicht zu erwarten ist, so sind metallene Löffel zum Einnehmen nicht zu verwenden oder es sind dieselben nach dem Einnehmen sofort in Wasser zu stellen. Vor dem Riechen an der Mischung ist zu warnen.

**Prüfung.** 1) Zur Bestimmung der Flüchtigkeit des Chlorwassers ist ein Tropfen auf einem Objektglase einzudampfen und stark zu erhitzen. Es darf kein sichtbarer Rückstand verbleiben.

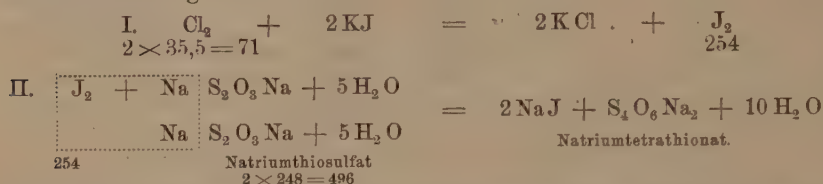
2) Entfärbung des blauen Lackmuspapiers. Ein Ueberführen der blauen Farbe in eine gelbliche statt in Farblosigkeit ist einer Entfärbung gleich zu achten. Ein während der Aufbewahrung verdorbenes, also Salzsäure enthaltendes Chlorwasser wirkt nur röthend, nicht bleichend.

3) Bestimmung des Gehaltes an freiem Chlor. Das Arzneibuch normirt den Mindestgehalt auf 0,4 Proc. 25 ccm Chlorwasser werden in ein, eine konc. Auflösung von 1 g Kaliumjodid enthaltendes Erlenmeyer'sches Kölbchen gegossen. Zu der durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbten Flüssigkeit setzt man so viel  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, dass die Flüssigkeit



nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Dann fügt man etwas Stärkelösung hinzu und titriert die blaugefärbte Flüssigkeit mit der  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung bis zur eben eintretenden Farblosigkeit.

**Vorgang.** Chlor setzt aus Kaliumjodid Jod in Freiheit, welches durch Natriumthiosulfat gebunden wird:



Daraus ergibt sich, dass 496 Th. Natriumthiosulfat = 254 Th. Jod oder 71 Th. Chlor entsprechen.

1 cem  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung enthält 0,0248 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  und entspricht = 0,00355 g Chlor.

28,2 cem  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung sind demnach  $28,2 \times 0,00355 \text{ g} = 0,10011 \text{ g}$  Chlor.

Da diese Menge in 25 cem Chlorwasser enthalten ist, so enthalten 100 cem = 0,40044 g Chlor, 1000 Th. also rund 4 Th. Chlor.

**Anwendung.** Das Chlorwasser wirkt wegen seines Gehaltes an freiem Chlor desinficierend und wird innerlich zu 0,5—1,5—3,0 g, mit circa der 10fachen Menge Wasser verdünnt, bei fieberhaften und entzündlichen Krankheiten mit dem Charakter der Blutzeretzung, bei Scharlach, Blattern, Erysipel, Typhus, Ruhr, beginnender Asiatischer Cholera, merkurieller Stomatitis, Vergiftung mit Wurst-, Käsegift gegeben, äusserlich gegen Biss- und Stichwunden giftiger oder wüthender Thiere, zur Desinfektion jauchiger Wunden, zu Gurgelwässern, zu Umschlägen bei Leberkrankheiten gebraucht. In der Technik und in der Oekonomie benutzt man es als Bleichmittel, in der Chemie als Oxydationsmittel.

## Aqua Cinnamomi.

**Zimmtwasser.** Einfaches Zimmtwasser. *Aqua Cinnamomi spiritiosa.* Eau de Cannelle. Cinnamon water.

1 Th. grob gepulverter Zimmt wird mit 1 Th. Weingeist und der nöthigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen; nach 12 Stunden werden 10 Th. abdestillirt.

Zimmtwasser sei anfangs trübe und werde später klar.

**Geschichtliches.** Vor 250 Jahren wurde das Zimmtwasser als Pestmittel in den Arzneischatz eingeführt. Die *Aqua Cinnamomi contra pestem* war ein in Glasgefässen nach 8 tägiger Maceration hergestelltes Destillat aus Zimmt und den Wurzeln der Angelica, des Vincetoxicum und der Contrajerva, übergossen mit Wein und Rosenwasser. Auch die als Pestmittel geschätzten *Aqua cephalica Caroli V. imperatoris*, *Aqua cordialis Augustanorum* etc. waren hauptsächlich Zimmtdestillate. Im Anfange dieses Jahrhunderts wurden ein einfaches und ein weingeistiges Zimmtwasser (*Aqua Cinnamomi simplex et spiritiosa s. vinosa*) üblich.

Das Arzneibuch hat als *Aqua Cinnamomi* das weingeisthaltige Zimmtwasser der Pharm. Germ. II. unverändert aufgenommen.

**Darstellung und Eigenschaften.** Das Zimmtwasser erhält das flüchtige Oel der Zimmtkassie, also vorzugsweise Zimmtaldehyd in Lösung. Vor der Destillation ist der Zimmt in der Mischung aus Weingeist und Wasser zu mace-

riren, um seine flüchtigen Theile vollständig in das Destillat überzuführen. Man giebt dem Zimmt hierzu die Form der feinen Species oder eines sehr groben Pulvers. Frisch bereitet ist das Zimmtwasser milchig trübe in Folge des Gehaltes an ungelöstem Zimmtaldehyd, es wird aber mit der Zeit klar, indem der Aldehyd in Zimmtsäure übergeht. Dem Luftzutritt ausgesetzt, bildet sich aus dem in dem Wasser gelösten Zimmtöl nicht nur Zimmtsäure, es scheidet sich auch ein Harz ab, und das Zimmtwasser nimmt eine schwach gelbliche Färbung an. Im Uebrigen ist das Zimmtwasser eines der haltbarsten Wässer. Es ist von süßlich angenehmem, hintennach brennendem, gewürzhaftem Geschmack und vom Geruche des Zimmts. Das durch Mischen mit Zimmtkassienöl bereitete Zimmtwasser hat einen weniger süßlichen und mehr brennenden, scharfen Geschmack; es ist dem nach obiger Vorschrift dargestellten nicht gleichwerthig.

Eine brauchbare Identitätsreaktion eines vorschriftsmässig bereiteten Zimmtwassers besteht darin, 5—6 ccm desselben mit 1—2 Tropfen Ferrichloridlösung blassgelblich zu färben und dann bis zum Aufkochen zu erhitzen. Es muss eine intensiv rothe Flüssigkeit resultiren. Mit Silbernitrat und etwas Aetzammon versetzt und aufgeköcht, darf keine Reduktion des Silbers oder eine Färbung der Flüssigkeit erfolgen.

## Aqua cresolica.

Kresolwasser. Eau de Kresol. Kresol-water.

Eine Mischung aus 1 Theile Kresolseifenlösung und 9 Theilen Wasser.

Für Heilzwecke ist destillirtes, für Desinfektionszwecke gewöhnliches Wasser zu nehmen. Mit gewöhnlichem Wasser bereitet, eine etwas trübe Flüssigkeit, welche Oeltropfen nicht abscheiden darf. Mit destillirtem Wasser hergestellt, sei die Flüssigkeit hellgelb und klar. Sie enthält in 100 Theilen 5 Theile rohes Kresol.

Der Name des obigen Präparates giebt nicht mit hinreichender Deutlichkeit über seine Zusammensetzung Auskunft. Es wäre vielleicht zweckmässig gewesen, den *Liquor Cresoli saponatus* = „Kresolseife“ und das hier in Frage stehende Präparat *Aqua Cresoli saponata* = „Kresolseifenwasser“ zu nennen.

Die Farbe der Mischung richtet sich danach, wie die zur Bereitung dienende Kresolseifenlösung beschaffen ist. Das Kresolwasser wird also die Farbe des *Sirupus Althaeae* bis zu derjenigen eines dünnen *Sirupus Cinnamomi*, sowie alle dazwischen liegenden Schattirungen haben können. Uebrigens ist dem Text hinzuzufügen, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt und stark schäumt.

Mit destillirtem Wasser bereitet ist die Lösung klar, mit gewöhnlichem Brunnenwasser hergestellt ist sie trübe in Folge Ausscheidung von Kalk- und Magnesiaseife. Natürlich richtet sich die Stärke der Trübung nach dem Kalkgehalt des benutzten Brunnenwassers. Das zu Desinfektionszwecken benutzte Kresolwasser wird daher in manchen Gegenden schwächer, in anderen stärker getrübt sein. Unter diesen Umständen ist dem Apotheker zu rathen, nicht blos zur Receptur, sondern auch zum Handverkauf das mit destillirtem Wasser bereitete Kresolwasser vorrätzig zu halten; es kann zu dessen Herstellung das täglich aus dem Dampfapparate zuerst übergehende destillirte Wasser benutzt werden, welches gewöhnlich einfach weggeschüttet wird. Nur wenn es sich

um grössere Mengen, z. B. für die Veterinärpraxis oder zum Desinfectiren von Kleidern, Wohnräumen und dergl. handelt, gebe man das mit gemeinem Wasser hergestellte Präparat, wenn erforderlich unter geeigneter Belehrung ab.

Bei der Abgabe überzeuge man sich sorgfältig davon, dass Oeltröpfchen in der Flüssigkeit nicht umherschwimmen. Diese bestehen aus Kresol und wirken auf Haut und Schleimhaut reizend.

Ueber die verschiedene Färbung des Kresolwassers vergl. auch unter *Cresolum* und *Liquor Cresoli saponatus*.

**Anwendung.** Das Kresolwasser dürfte sich künftig als ein wichtiges Desinfektionsmittel Eingang verschaffen. Man benutzt das mit destillirtem Wasser bereitete Präparat zum Desinfectiren der Hände und Instrumente, mit 2—5 Theilen Wasser verdünnt zum Auswaschen von Wunden. Das mit gemeinem Wasser bereitete dient zur größeren Desinfektion von Wäsche, Wohnräumen, Stallungen, auch in der Veterinärpraxis.

Ueber den Desinfektionswerth der „Kresole“ vergl. unter *Cresolum crudum* und *Liquor Cresoli saponatus*.

Das hier in Frage stehende Kresolwasser ist 1892 vom Kaiserlichen Gesundheitsamte unter die zur Abwehr gegen die Cholera empfohlenen Desinfektionsmittel aufgenommen worden.

## Aqua destillata.

Destillirtes Wasser. Wasser (D. Arzneibuch). Reines Wasser. Aqua destillata. Eau distillée. Distilled water.

Klare, ohne Rückstand verdampfende Flüssigkeit ohne Farbe, Geruch und Geschmack.

Destillirtes Wasser darf weder durch Quecksilberchlorid-, noch durch Silbernitratlösung, noch beim Vermischen mit 2 Raumtheilen Kalkwasser eine Veränderung erleiden.

100 cem destillirtes Wasser mit 1 cem verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt und hierauf mit 0,3 cem Kaliumpermanganatlösung versetzt, dürfen, 3 Minuten im Sieden erhalten, nicht farblos werden.

Unter destillirtem Wasser verstehen wir ein solches, welches aus gewöhnlichem Wasser dadurch erhalten wurde, dass dieses durch Erhitzen in Wasserdampf verwandelt und letzterer durch Abkühlung wieder in tropfbar flüssiges Wasser zurückverwandelt wurde. Dadurch gelingt es, eine Trennung des Wassers von den in ihm gelösten nichtflüchtigen (festen) Stoffen, ausserdem eine Trennung von denjenigen in dem Wasser gelösten Stoffen herbeizuführen, welche leichter flüchtig als Wasser sind. Zu dem letzteren Zwecke ist ein fraktionirtes Auffangen des Destillates notwendig.

Destillirtes Wasser wird wohl in fast allen Apotheken hergestellt, entweder durch Destillation von Wasser aus einer besonderen Destillirblase oder als Nebenprodukt durch Verdichten der in dem sog. Dampfapparate (bezw. in dem Dampfentwickler) erzeugten Wasserdämpfe. Unter Berücksichtigung der nothwendigen Vorsichtsmassregeln kann auf jedem dieser Wege ein reines Wasser gewonnen werden, unter Vernachlässigung derselben kann das in allen drei Fällen vielleicht unmöglich sein. Die meiste Gewähr für Erlangung eines reinen destillirten Wassers bietet die Destillation aus einer besonderen Destillirblase oder die Verdichtung der in einem besonderen Dampfkessel erzeugten Wasserdämpfe, weil



diese Apparate der Verunreinigung durch zufällig in dieselben hineingelangende Substanzen viel weniger ausgesetzt sind als der gewöhnliche Dampfapparat.

Im Uebrigen aber muss es der Beurtheilung jedes Apothekers überlassen bleiben, ob er mit seinem Dampfapparate ein den Anforderungen entsprechendes destillirtes Wasser gewinnen kann.

Ausserdem aber ist die gute Beschaffenheit des Destillates auch abhängig von der Art des zur Destillation verwendeten Wassers.

**Gewöhnliches Wasser** unterscheidet man je nach seinem Herkommen als tellurisches und atmosphärisches. Zu dem ersteren gehören: Quellwasser, Flusswasser, Meerwasser, zu dem anderen Regenwasser, Schneewasser etc. Das Wasser kommt sowohl im Erdboden wie in der Luft mit vielen Stoffen in Berührung, die es in gelöstem oder ungelöstem Zustande mit sich führt. Es ist also leicht erklärlich, dass kein Wasser, wie die Natur es liefert, ein völlig reines ist. Von den Substanzen, welche man in dem tellurischen Wasser antrifft, seien folgende erwähnt: gasartige Stoffe: Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas; salzartige, flüchtige oder nichtflüchtige Stoffe: Ammoniumkarbonat, Ammoniumnitrat, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, die Karbonate, Sulfate, Silikate und Nitrate des Calcium und Aluminium, ferner Kieselerde, Nitrite, organische Stoffe. Von allen diesen machen besonders Schwefelwasserstoff, die Ammonsalze und dann die organischen Substanzen das Wasser für den pharmaceutischen Gebrauch ungeeignet. Wasser, welches viel Kalksalze gelöst enthält, nennt man im gewöhnlichen Leben hartes Wasser, im Gegensatz zum weichen Wasser, wie Regen- oder Flusswasser, welches keine oder nur wenig Kalksalze enthält und daher nicht wie das harte Wasser Seifenlösungen unter Abscheidung von fettsaurem Calcium (Kalkseife) zersetzt.

Das atmosphärische Wasser, z. B. das Regenwasser (*aqua pluvialis*), sieht man gewöhnlich als das reinste natürliche Wasser an. Es enthält ausser atmosphärischem Staube und Spuren von Kalksalzen gewöhnlich Ammon, theils als Karbonat, theils als Nitrat, theils als Nitrit, ausserdem auch organische und organisirte Stoffe, aber doch nur in so geringen Mengen, dass diese Verunreinigungen durch Reagentien schwer nachweisbar sind.

Das Quellwasser (*aqua fontana*), zu welchem auch das Brunnenwasser (*aqua e puteo*, *Aqua communis*) gehört, enthält gewöhnlich neben freier Kohlensäure viel Kalksalze; weniger kalkhaltig ist das Flusswasser (*aqua fluvialis*), welches gleichsam als eine Mischung von Regenwasser mit Quellwasser zu betrachten ist, aber in Folge eines grösseren Gehaltes an organischer Substanz und an organisirten Wesen bezüglich der Reinheit dem Quellwasser nachsteht.

Grundwasser nennt man das in grösserer oder geringerer Tiefe unter der Erdoberfläche angesammelte Wasser, welches als durch den Boden filtrirtes Regenwasser angesehen werden kann. Dasselbe speist, falls es über einer undurchlässigen Schicht (von Thon, Lehm, Mergel etc.) steht, unsere Brunnen und bildet da, wo die undurchlässige Schicht zu Tage tritt, Quellen. Es wird in grossen Mengen zur Wasserversorgung, auch für Wasserleitungen, herangezogen.

Zur Arzneibereitung schreibt das Arzneibuch fast ausschliesslich die Verwendung von destillirtem Wasser vor; nur in Ausnahmefällen, z. B. zur Darstellung des Kalkwassers, der destillirten Wässer u. a. m. ist die Benutzung von „gewöhnlichem Wasser“ ausdrücklich vorgesehen. Zu diesen vom Arzneibuche vorgesehenen Fällen treten in der Praxis eine Reihe anderer, in denen sich die Benutzung gewöhnlichen Wassers gar nicht umgehen lässt. — Es ist nun ganz selbstverständlich, dass der Apotheker bemüht sein muss, unter allen Umständen ein möglichst brauchbares „gewöhnliches Wasser“ für solche Zwecke zu beschaffen, indessen ist es geradezu unmöglich, in dieser Hinsicht bestimmte Anforderungen zu stellen, es muss genügen, einige allgemeine Andeutungen zu geben:

Schnee und Regenwasser eignen sich bei längerer Aufbewahrung bestimmt nicht zur pharmaceutischen Verwendung, weil dieselben leicht zur Fäulniss neigen.

Harte Wässer wird man — *ceteris paribus* — weniger gern benutzen als weiche, indessen wird es in vielen Gegenden schlechterdings unmöglich sein, weiches Wasser zu beschaffen. — Gefärbte und riechende oder deutlich

schmeckende (z. B. schwefelwasserstoff- oder stark eisenhaltige Wässer) wird man bestimmt vom pharmaceutischen Gebrauch auszuschliessen haben. Man wird also zweckmässig an ein im pharmaceutischen Laboratorium zu verwendendes Wasser die nämlichen chemischen und physikalischen (mikroskopischen) Anforderungen stellen, wie an ein gutes Trinkwasser, und ein weicheres Wasser einem härteren vorziehen. — Ausserdem aber steht das destillierte Wasser in Folge der Vervollkommnung der Dampfapparate nicht mehr in der gleichen Werthschätzung wie früher, so dass es jetzt wohl sehr viel häufiger verwendet wird als früher.

**Darstellung einer *Aqua destillata purissima*.** Das Wasser, welches in die Destillirblase gegeben wird, soll ein reines Brunnenwasser sein, weil dieses in den meisten (nicht in allen) Fällen am wenigsten mit organischen Stoffen und Ammon verunreinigt zu sein pflegt; selten ist aber das Brunnenwasser so rein, dass es durch blosse Destillation sofort ein reines destilliertes Wasser giebt. — Früher begnügte man sich in der Regel damit, das bei der Destillation zuerst übergehende  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$  zu beseitigen und fing die alsdann übergehenden Antheile auf in der Annahme, dass mit der ersten Fraktion die Gesamtmenge des Ammoniaks und der Kohlensäure verflüchtigt worden sei. Indessen gelang es auf diese Weise doch nicht so ohne Weiteres, ein wirklich reines Wasser zu erzielen: Ammoniak geht erfahrungsmässig mit den ersten  $\frac{4}{5}$  des Destillates über, und viele organische Stoffe sind mehr oder weniger flüchtig und können das Destillat bis zum Ende der Destillation verunreinigen. Enthält ein Wasser viel Magnesiumchlorid, so kann das Destillat sogar durch freie Salzsäure verunreinigt werden.

Um also mit Sicherheit ein reines destilliertes Wasser zu gewinnen, ist es nöthig, zunächst das zu destillierende Wasser auf seine Beschaffenheit zu prüfen und es je nach dem Ausfalle der Prüfung vor der Destillation einer geeigneten Behandlung zu unterwerfen. Man verfährt zweckmässig wie folgt:

1. Vor allen Dingen ist es wesentlich zu wissen, ob das Wasser Ammon, Chloride und organische Stoffe enthält. Enthält es nur Spuren eines Ammonsalzes, besonders Ammoniumkarbonat und keine Chloride, giebt es also mit Silbernitrat im Verlaufe einer Viertelstunde keine Trübung, so genügt es, dem Wasser zur Bindung des Ammons auf 1 Liter 0,5—1,0 g Alaun zuzusetzen. Enthält das Wasser zugleich Chloride, so würde der Alaun zwar Ammon binden, indem er in basischen Alaun übergeht, zugleich aber auch Salzsäure aus den gegenwärtigen Chloriden frei machen, und das Destillat würde Spuren Chlorwasserstoff enthalten. Diesem Uebelstande zu begegnen, ist ein Zusatz des officinellen Natriumphosphates (0,66 g) neben Alaun (1 g) erforderlich, um zugleich sowohl ein ammonfreies als auch salzsäurefreies destilliertes Wasser zu erlangen. Das angegebene Verhältniss von 0,66 g krystallisirtem Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ) auf 1 g Kalialaun ist festzuhalten. Nimmt man nur 0,5 des Phosphats auf 1,0 Alaun, so enthält das Destillat leicht Salzsäure. Man giebt das zu destillierende Wasser, z. B. 100 Liter in die Blase, so dass sie zu  $\frac{2}{3}$  gefüllt ist, giebt dann je nach der Beschaffenheit des Wassers 50—100 g Kalialaun, in Wasser (1 Liter) gelöst, hinzu und nach dem Umrühren  $\frac{2}{3}$  von der Menge des Kalialauns, also 34—35 bis 67—70 g krystallisirtes Natriumphosphat, ebenfalls in Wasser (0,5 Liter) gelöst, dazu und rührt um.

Man erhitzt alsdann bei offener Blase das Wasser bis zum Aufkochen, lässt es, zur Vertreibung von Luft und Kohlensäure, bei offener Blase einige (5) Minuten lang kochen, setzt den Helm auf, destillirt, beseitigt einen kleinen Theil des zuerst übergehenden Antheiles und sammelt das Destillat so lange, bis nur noch  $\frac{1}{10}$  der in die Blase gegebenen Wassermenge im Rückstande ist.

2. Durch den Alaunzusatz, auch durch das Kochen in offener Blase, werden nur unbedeutende Spuren organischer Substanz für das Destillat unschädlich gemacht. Ist das Wasser reich an organischer Substanz, was man erkennt, wenn 20 ccm des Wassers mit 2 ccm der 0,5 procentigen Kaliumpermanganatlösung und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, innerhalb zweier Minuten entfärbt werden, so ist eines der beiden folgenden Verfahren einzuschlagen. Man versetzt 100 Liter Wasser in Glasballons oder Steintöpfen mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumpermanganat in 250 ccm Wasser; nach Verlauf eines halben Tages setzt man 100 g Kalialaun in Lösung, eine Stunde später 70 g krystallisirtes Natriumphosphat, ebenfalls in Lösung hinzu, rührt um und nach weiterem Verlauf eines halben Tages, nach welcher Zeit sich ein mehr oder weniger gefärbter Bodensatz gebildet hat, filtrirt man das Wasser direkt in die Blase hinein, kocht nun aber bei offener Blase 10 Minuten hindurch und beginnt dann die Destillation,

nachdem man zwischen Helm und Blase gleichsam als Scheidewand ein Stück sehr locker gewebter Leinwand eingelegt hat, um ein Ueberspritzen zu verhindern.

Das Verwerfen des ersten Destillats im Umfange von  $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$  des Blaseninhaltes bezweckt theils die Beseitigung der Kohlensäure und Luft, welche in dem Wasser gelöst sind, theils die Reinigung des Helmes und des Kühlrohres, welche zwar gereinigt sein müssen, jedoch von Staub nicht absolut frei gehalten werden können.

Zweckmässig ist es, zur Reinigung der Kühlvorrichtung das Kühlfass zu entleeren und nun einige Zeit hindurch die heissen Wasserdämpfe hindurchgehen zu lassen.

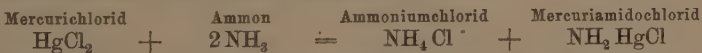
Das Gefäss zum Auffangen des destillirenden Wassers muss stets eine reine gläserne Flasche sein, deren Oeffnung nebst Kühlrohransatz wegen des in der Luft schwebenden Staubes mit einem Pfropfen aus reiner Watte verschlossen gehalten wird. Diese Vorlage darf nicht durch ein topfförmiges Gefäss ersetzt werden.

**Eigenschaften** des destill. Wassers. Dieses ist eine völlig flüchtige, farblose, klare, geruch- und geschmacklose, neutrale, unter dem normalen Drucke von 760 mm bei 100° C. siedende Flüssigkeit, welche sich gegen Mercurichlorid, Silbernitrat, Kalkwasser und Kaliumpermanganat völlig indifferent verhält und auf Glas verdunstet, selbst bei 100facher Vergrösserung, keinen erkennbaren Rückstand hinterlässt.

**Aufbewahrung.** Das destillierte Wasser ist in gut und dicht geschlossenen Flaschen aufzubewahren, um es möglichst vor dem Zutritte der Luft, welche nie frei von Kohlensäure, Ammon und Staubtheilen ist, zu schützen. Die Staubtheile enthalten Keime von Pilzen, Algen und anderen Organismen, welche man im destill. Wasser nach längerer Aufbewahrung nicht selten antrifft. Dienen Korke zum Verschluss, so sind dieselben zuvor durch Maceration in warmem destill. Wasser zu reinigen. Die Temperatur des Aufbewahrungsortes darf nicht unter 0° hinabgehen.

**Prüfung.** Die Anforderungen des Arzneibuches an das destillierte Wasser sind gegenüber der Pharm. Germ. II durch Forderung der Indifferenz gegen Kaliumpermanganat verschärft. Man prüft 1) auf Flüchtigkeit. Man verdampft in einer, vor Einfallen von Staub geschützten blanken Platinschale mindestens  $\frac{1}{2}$  Liter destilliertes Wasser: es darf sich absolut kein Rückstand zeigen. — Diese Probe kann man auch dadurch ersetzen, dass man einige Tropfen Wasser auf einem blanken Uhrglase verdunstet und dann mit dem Mikroskope zusieht, ob sich bei 100facher Vergrösserung irgend ein Rückstand bemerken lässt.

2) Abwesenheit von Ammon. 10 ccm des destill. Wassers, mit 5 Tropfen Mercurichloridlösung versetzt, dürfen weder sogleich, noch innerhalb 5 Minuten eine Trübung oder Opalescenz, noch eine Andeutung einer Opalescenz ergeben. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



Mercuriamidochlorid oder Mercuriammoniumchlorid ist das als weisses Präcipitat bekannte Präparat.

Schärfer als Mercurichlorid wirkt das Nessler'sche Reagens<sup>1)</sup>, von welchem man mehrere Tropfen zu 10 ccm Wasser giebt. Es darf keine gelbe Färbung in Folge Bildung von Mercuriamidojodid-Mercurioxyd, welches braungelb ist, eintreten.

3) Abwesenheit des Chlorwasserstoffs (Salzsäure). Diese Verunreinigung gelangt in das Destillat, wenn das Brunnenwasser Magnesiumchlorid oder

<sup>1)</sup> Man löst 7,0 Kaliumjodid in 70,0 Wasser und versetzt solange mit Mercurichlorid, als der sich bildende Niederschlag von Mercurijodid noch in Lösung übergeht. Ein nicht verschwindender Bodensatz wird durch Filtration beseitigt. Dazu giebt man 20,0 Kali caust. fusum in Wasser gelöst und soviel Wasser, dass 250,0 ausgefüllt werden. Handbuch d. pharm. Praxis I, S. 292.



Ammoniumchlorid enthält, oder wenn man dem Chlorid enthaltenden Brunnenwasser nur Alaun zusetzt. In der Siedehitze des Wassers geben alsdann die vorerwähnten Chloride Chlorwasserstoff ab.  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ .

Zu 10 ccm des destill. Wassers setzt man 4—5 Tropfen Silbernitratlösung. Es darf weder sofort, noch im Verlaufe einiger Minuten eine Trübung oder Opalescenz oder eine Andeutung einer Opalescenz entstehen.

4) Abwesenheit der Kohlensäure. Die Mischung mit einem doppelten Volumen klaren Kalkwassers muss anfangs und im Verlaufe einer Minute eine klare und nicht im Geringsten opalisirende Flüssigkeit darstellen.

5) Abwesenheit organischer Stoffe. 100 ccm des Wassers, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt und hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, dürfen, 3 Minuten im Sieden erhalten, nicht farblos werden. Eine etwaige Entfärbung kann durch vorhandene organische Substanzen, aber auch durch salpetrige Säure bedingt sein.

6) Indifferenz gegen blaues und rothes Lackmuspapier.

Verunreinigungen mit metallischen Substanzen werden schon sub 1 erkannt. Eine Prüfung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wäre also überflüssig, wenn sich völlige Flüchtigkeit ergeben hätte. Auch Verunreinigungen mit Salzen würde man sub 1 erkennen.

Zur Gewinnung von destillirtem Wasser in grösstem Maasstabe, wie sie z. B. für Mineralwasserfabriken nothwendig ist, sind Apparate konstruirt worden, welche bei möglichst geringem Verbrauch von Brennstoff eine möglichst grosse Menge von reinem, destillirtem Wasser liefern und dabei so zu sagen automatisch arbeiten, da sie, einmal in Gang gebracht, besonderer Wartung nicht bedürfen.

**Anwendung.** Der Apotheker ist berechtigt, destillirtes Wasser in allen jenen Fällen zu verwenden und in Anrechnung zu bringen, in welchen etwa vom Arzte vorgeschriebenes gemeines Wasser (Brunnenwasser) eine Zersetzung von Arzneisubstanzen erwarten lässt, also in allen den Fällen, wo Quecksilber-, Silber-, Gold-, Blei- etc. Salze in Wasser zu lösen sind.

Für Augenwässer und subkutane Injektionen sollte nur ein absolut reines, namentlich auch keimfreies Wasser verwendet werden. Man thut gut, für diese Zwecke täglich eine entsprechende Menge in einem Kolben unter Watteverschluss aufzukochen und vorrätig zu halten.

Dem heutigen Stande der Wissenschaft entsprechend sollte der Arzt von der Verordnung des in seiner Beschaffenheit gar nicht zu kontrollirenden Brunnenwassers überhaupt prinzipiell Abstand nehmen.

## Aqua Foeniculi.

**Fenchelwasser.** Aqua Feniculi. Eau de fenouil. Fennel water.

1 Th. gequetschter Fenchel wird mit der nöthigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen, davon werden 30 Th. abdestillirt.

Fenchelwasser sei anfangs trübe und werde später klar.

Der Vorschrift des Arzneibuches ist kaum etwas hinzuzufügen. Um ein mit ätherischem Oele möglichst gesättigtes Wasser zu erzielen, ist die Anwendung gequetschten Fenchels vorgeschrieben.

Nach früheren Pharmakopoëen wurden von 1 Th. Fenchel nur 20 Th. Fenchelwasser abgezogen. Da sich indessen aus dem letzteren erhebliche Mengen von Fenchelöl unlöslich abschieden, so schrieb schon Pharm. Germ. II. das Ab-

ziehen von 30 Th. Fenchelwasser von 1 Th. Fenchel vor. Aber auch unter diesen Umständen bleibt immer noch ein Theil des übergehenden Fenchelöles unausgenutzt. Es empfiehlt sich daher, gerade bei diesem Wasser eine Florentiner Flasche zum Auffangen zu benutzen. Bei einigermaassen lebhaftem Verbrauch von Fenchelwasser kommt man dadurch in die Lage, den ganzen Bedarf an Fenchelöl in ausgezeichneter Qualität selbst zu gewinnen, und da das Destillat selbst bei Anwendung der Florentiner Flasche doch niemals klar ausfällt, so enthält es immer noch einen Ueberschuss von ätherischem Oel, welches vor dem Einfüllen des Fenchelwassers in die Standgefässe durch Erwärmen und Umschütteln mit dem Wasser wieder zu mischen ist.

Die Angabe des Arzneibuches, Fenchelwasser sei anfangs trübe und werde später klar, ist dahin zu verstehen, dass das Fenchelwasser zunächst eine grosse Menge Fenchelöl in Suspension enthält, welches sich allmählich unter Klarwerden des Wassers krystallinisch abscheidet.

## Aqua Menthae piperitae.

Pfefferminzwasser. Aqua Menthae. Eau de Menthe poivrée. Water of peppermint. Peppermint water.

1 Th. grob zerschnittene Pfefferminzblätter wird mit der nöthigen Menge gewöhnlichen Wassers übergossen, dann werden 10 Th. abdestillirt.

Pfefferminzwasser sei etwas trübe.

Die Dampfdestillation liefert bei diesem Wasser unbedingt ein besseres Präparat, als die direkte Destillation aus der Blase. Wo ein geeigneter Dampfapparat nicht zur Verfügung steht, kann man die Destillation sehr zweckmässig auch aus einer Destillirblase mit zinnernem Einsatzgefässe vornehmen.

Da das Destillat in der Regel gleichfalls mehr ätherisches Pfefferminzöl enthält, als in Lösung gehalten werden kann, so lässt sich auch hier die „Florentiner Flasche“ mit Vortheil anwenden.

Der hier in Lösung befindliche Theil des Pfefferminzöles ist das Menthol, während der andere wenig riechende und schmeckende Theil, die Kohlenwasserstoffe, in Wasser kaum löslich sind und sich gewöhnlich beim Aufbewahren des Wassers an der Oberfläche desselben ansammeln.

Ein sehr gut schmeckendes und riechendes Pfefferminzwasser lässt sich auch durch Schütteln von 10 Tropfen bestem Pfefferminzöl mit 1 Liter lauwarmen Wassers und darauf folgende Filtration gewinnen; doch ist dasselbe nach dem Arzneibuche nicht zulässig.

Wenn nur *Aqua Menthae* verordnet ist, so ist stets *Aqua Menthae piperitae* abzugeben.

## Aqua Picis.

Theerwasser. Aqua picea. Eau de goudron. Tar-water.

1 Th. Theer wird mit 3 Th. grob gepulvertem Bimstein, welcher vorher mit Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet wurde, gemischt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Von dieser Mischung werden 2 Th. mit 5 Th. Wasser 5 Minuten lang geschüttelt und dann filtrirt.

Theerwasser sei klar, gelblich bis bräunlichgelb und besitze den Geruch und Geschmack des Theeres. — Es werde entweder bei jedesmaligem Bedarfe frisch bereitet oder doch nur für kurze Zeit vorrätig gehalten.

**Geschichtliches.** Das Theerwasser wurde im Jahre 1744 von Dr. George Berkeley, Bischof von Cloyne, als Antisepticum und auch als ein gegen Schwindsucht, Skorbut, Asthma etc. helfendes Mittel in den Arzneischatz eingeführt.

**Darstellung.** Die Pharm. Germ. I. liess den Holztheer mit der 10-fachen Menge heissem Wasser übergiessen, 2 Tage maceriren und dann decanthiren. Pharm. Germ. II schloss sich den in Frankreich üblichen Methoden an, modificirte dieselben aber in praktischer Weise. Diese Vorschrift ist unverändert in das Arzneibuch übergegangen. Magnes-Lahens liess Theer mit Sand mischen. Nach einer anderen Vorschrift lässt man 1 Th. Holztheer mit 2 Th. Sägespänen aus Fichtenholz mischen und die Mischung mit Wasser 24 Stunden unter bisweiligem Umschütteln maceriren.

Das Arzneibuch lässt eine Mischung aus 3 Th. gepulvertem, mit Wasser ausgewaschenem und dann getrocknetem Bimstein mit 1 Th. Fichtenholztheer mischen, also ein *Pulvis piceus* s. *piceatus* s. *Massa cum Pice liquida* herstellen. Da es auch künstlichen Bimstein giebt, so ist darauf zu sehen, dass man nur den natürlichen verwendet. Er darf mit verdünnter (5proc.) Salzsäure übergossen nicht hörbar oder sichtlich aufbrausen.

Das Auswaschen des Bimsteins geschieht, um lösliche Substanzen (Alkalien) ausziehen, welche andernfalls mit den Bestandtheilen des Holztheers in Reaktion treten könnten.

Das Mischen des grobgepulverten Bimsteins mit dem Holztheer nimmt man zweckmässig in einem Mörser oder in einer Schale aus Porzellan vor. Die einem feuchten braunen Pulver gleichende Mischung bewahrt man unter der Bezeichnung *Massa ad aquam Picis* in einem Glasgefässe mit weiter Oeffnung auf.

Der Theer, welchen das Arzneibuch als *Pix liquida* vorschreibt, weicht in seiner quantitativen Zusammensetzung von dem früher bevorzugten Buchenholztheer ab und ist von dem Steinkohlentheer auch qualitativ verschieden. Von den Bestandtheilen des Holztheers (s. *Pix liquida*) werden durch das Ausziehen mit Wasser besonders Methylalkohol und Essigsäure, ferner die phenolartigen Substanzen in Lösung gebracht.

Das wiederholt empfohlene Verfahren, den Holztheer — ähnlich wie das Calciumhydroxyd bei der Bereitung des Kalkwassers — zunächst durch einmaliges Ausziehen mit Wasser zu reinigen, ist von dem Arzneibuche nicht berücksichtigt worden. Die Vorschrift, destillirtes Wasser zum Ausziehen der Theer-Bimsteinmischung anzuwenden, ist gegeben worden, weil man beobachtet hat, dass mit gewöhnlichem Wasser bereitetes Theerwasser sehr bald verdirbt.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Theer-Bimsteinmischung beim Filtriren stets etwas Theerwasser zurückhält, halte man sich bei Verordnung bestimmter Mengen an nachstehende Verhältnisse:



Es sind zur Darstellung erforderlich

Aq. Picis	Pulvis piceatus	Aq. dest.	Aq. Picis	Pulvis piceatus	Aq. dest.
50,0 g	26,0 g	65,0 g	500,0 g	240,0 g	600,0 g
80,0 "	42,0 "	105,0 "	550,0 "	268,0 "	670,0 "
120,0 "	64,0 "	160,0 "	600,0 "	300,0 "	750,0 "
150,0 "	80,0 "	200,0 "	650,0 "	324,0 "	810,0 "
180,0 "	92,0 "	230,0 "	700,0 "	352,0 "	880,0 "
200,0 "	100,0 "	250,0 "	750,0 "	380,0 "	950,0 "
220,0 "	110,0 "	275,0 "	800,0 "	410,0 "	1025,0 "
240,0 "	120,0 "	300,0 "	850,0 "	440,0 "	1100,0 "
250,0 "	124,0 "	310,0 "	900,0 "	472,0 "	1180,0 "
280,0 "	138,0 "	345,0 "	950,0 "	500,0 "	1250,0 "
300,0 "	146,0 "	365,0 "	1000,0 "	530,0 "	1325,0 "
350,0 "	170,0 "	425,0 "	1100,0 "	580,0 "	1450,0 "
400,0 "	192,0 "	480,0 "	1500,0 "	760,0 "	1900,0 "
450,0 "	216,0 "	540,0 "	2000,0 "	1100,0 "	2750,0 "

**Eigenschaften.** Das Theerwasser ist frisch bereitet eine fast oder vollkommen klare, schwach gelbliche bis bräunlich-gelbliche Flüssigkeit mit dem rauchartigen Geruche und Geschmacke des Theers, von schwach saurer Reaktion. Von den bekannten Bestandtheilen des Holztheers hält es in Lösung: Essigsäure, Methylalkohol, Kresol, Guajakol, Kresylalkohol, Phlorol, bezw. Xylenole, Brenzkatechin, Pyrogallol, Pikamar (d. i. Propylpyrogalloldimethyläther) u. a. m.

Das Theerwasser zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten: Silbernitrat bewirkt eine weisse Trübung, und beim Aufkochen tritt Reduktion ein. Auf Aurichlorid wirkt das Wasser schon in der Kälte, auf alkalische Kupferlösung erst in der Siedehitze reducierend. Bleiacetat erzeugt keine, oder eine nur schwache Trübung. Verdünnte Ferrichloridlösung färbt grünbraun oder gelbbraun, beim Aufkochen dunkler braun. Mercurichlorid bewirkt keine Trübung, die Flüssigkeit wird aber beim Aufkochen gelb, und auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entsteht ein grauer Niederschlag. Aetznatron färbt das Wasser gelb, beim Aufkochen braungelb.

**Aufbewahrung.** Das Arzneibuch empfiehlt, das Theerwasser jedesmal frisch zu bereiten oder doch nur für kurze Zeit vorrätig zu halten. Mit anderen Worten: Wird Theerwasser nur gelegentlich einmal verordnet oder gefordert, so bereite man es jedesmal frisch, was — wenn die Theer-Bimsteinmischung vorrätig ist — keine besonderen Schwierigkeiten verursacht. Wird es dagegen häufiger, besonders im Handverkaufe, verlangt, so kann es für einige Zeit, z. B. für 14 Tage vorrätig gehalten werden. Man bewahrt es alsdann zweckmässig in völlig gefüllten Brunnenflaschen von dunklem Glase an einem kühlen Orte auf. Als verdorben ist das Theerwasser dann anzusehen, wenn es Flocken absetzt und einen unangenehmen Geruch annimmt, der von dem kräftigen Theergeruch völlig verschieden ist.

**Wirkung und Anwendung.** Theerwasser wirkt gährungs- und fäulniswidrig. Man benutzt es äusserlich als Verbandwasser bei schlecht eiternden, jauchigen Wunden und Geschwüren und als Waschwasser bei Hautkrankheiten. Innerlich esslöffel- bis tassenweise bei chronischen Katarrhen der Respirations- und Urogenitalorgane, der Magen- und Darmschleimhaut, bei putrider Bronchitis, auch bei Phthisis. Als Geschmackskorrigens dient *Sirupus Balsami Peruviani* oder *Elaeosaccharum Vanillae*.

Die Palmieri'schen *Guttae lithontripticae* sind eine Abkochung von 1 Th. Schwefelblumen mit 15 Th. Theerwasser (Dosis 15 Tropfen), gerührt gegen Nierensteinkolik. Man giebt sie auch zu 3—5 Theelöffel mit Wasser verdünnt den Tag über.

Der Guyot'sche *Liqueur de goudron concentré* stellt ein concentrirtes Theerwasser dar und wird zum Gebrauche mit einem Mehrfachen Wasser verdünnt. Zur Darstellung desselben werden 10 kg Birkentheer mit 20 kg Wasser und 1 kg krystallisirtem Natriumkarbonat gemischt, der Destillation unterworfen, um die flüchtigen Theer-

bestandtheile zu sammeln. Den Rückstand in der Destillirblase behandelt man noch mit soviel Wasser, dass dieses 50 Liter beträgt, lässt absetzen, dekanthirt, vermischt die Flüssigkeit mit dem zuerst gesammelten Destillat, lässt einige Tage zum Absetzen stehen und filtrirt.

Der Freysinge'sche Liquor ist aus 1 Th. gewaschenem Theer und 100 Th. Wasser bereitet.

## Aqua Plumbi.

**Bleiwasser.** Kühlwasser (Gulard's oder Goulard's Wasser). Aqua plumbica s. saturnina. Aqua Gulardi s. Goulardi. Lotio plumbea. Eau de Saturne. Eau blanche. Eau végétominérale (Eau de Goulard). Lotion de sousacétate de plomb. Lead-water. Cooling-water.

1 Th. Bleiessig wird mit 49 Th. Wasser gemischt. Bleiwasser sei etwas trübe. Vor der Abgabe werde es umgeschüttelt.

**Geschichtliches.** Erst im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts führte sich das Bleiwasser als äusserliches Mittel ein. Anfangs löste man Bleizucker in Wasser, und im zweiten Decennium dieses Jahrhunderts wurde es, aus Bleiessig und Wasser gemischt, in Frankreich als Goulard'sches Wasser (eine Mischung aus 1 Th. Bleiessig, 4 Th. Weingeist und 300—400 Th. Wasser) eingeführt.

**Darstellung.** Benutzt man zur Bereitung dieser einfachen Mischung ein von Kohlensäure bez. Ammonkarbonat freies (destillirtes) Wasser, so ist das Bleiwasser zunächst fast klar oder doch nur sehr schwach opalisirend. Beim Stehen wird es allmählich, selbst in gut verkorkter Flasche, trübe, bei genügendem Luftzutritt wird es sehr schnell milchig. Der in der Ruhe sich abscheidende Bodensatz besteht aus basischem Bleikarbonat.

Für Recepturzwecke empfiehlt es sich, das Bleiwasser jedesmal frisch zu mischen, für den Handverkauf halte man nicht zu grosse Mengen vorrätig, denn ein stark getrübbes Bleiwasser ist weniger wirksam als ein nur schwach getrübbes. Vor der Abgabe ist ein etwa vorhandener Bodensatz durch Umschütteln möglichst gleichmässig in der Flüssigkeit zu vertheilen.

**Eigenschaften.** Das Bleiwasser ist geschüttelt eine etwas trübe, weissliche, in dicker Schicht milchige Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Essigsäure klar und farblos wird und alsdann auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von Bleisulfat, auf Zusatz von Kaliumchromat einen gelben Niederschlag von Bleichromat giebt. Beide Niederschläge lösen sich in Natronlauge auf.

**Aufbewahrung.** Trotzdem sich die giftigen Eigenschaften des Bleiwassers nicht ableugnen lassen, sind besondere Vorsichtsmassregeln nicht vorgeschrieben, wohl aus dem Grunde, weil dieses Präparat schon an sich ein charakteristisches Aussehen hat. Um das Ausfallen von basischem Bleikarbonat möglichst zu verzögern, achte man auf sorgfältigen Verschluss der Gefässe. Insbesondere halte man darauf, dass Hals und Stopfen der Standgefässe nicht zu selten von anhaftendem Bleisubkarbonat (durch Salpetersäure oder Essigsäure) befreit werden.

**Vorsicht!** Man hüte sich, Bleiwasser in Trinkgefässen (Tassen, Töpfen, Bierflaschen u. s. w.) abzugeben und klebe stets die Signatur „Äusserlich“ an.

**Wirkung und Anwendung.** Bleiwasser erzeugt auf Grund seines Gehaltes an Bleisubacetat auf Wunden und Schleimhäuten Niederschläge von Bleialbuminat und ähnlichen Verbindungen, ferner wirkt es entzündungswidrig und sekretionsbeschränkend.

Man benutzt es nur äusserlich zu kühlenden, entzündungherabsetzenden, sekretionsbeschränkenden Umschlägen in ausgedehnter Weise. Durch Resorption kann leicht Bleivergiftung eintreten. Man warne stillende Frauen, welche Bleiwasser bei wunden Brustwarzen benutzen wollen, vor dieser gefährlichen Anwendung, da der Säugling alsdann leicht eine Bleivergiftung sich zuziehen kann.

Zur Herstellung von Bleiwasser auf Märschen etc. (z. B. für die Expeditionen von Wissmann u. Ä.) hat B. Fischer krystallisirtes Bleisubacetat in komprimirter Form vorgeschlagen, welche sich sehr gut bewährt hat. S. auch *Liquor Plumbi subacetici*.

Obgleich das Arzneibuch im Gegensatze zur Pharm. Germ. II. dies nicht ausdrücklich vorschreibt, so dürfte *Aqua Plumbi* abzugeben sein, wenn *Aqua Plumbi Goulardi* verordnet ist.

## Aqua Rosae.

Rosenwasser. Aqua Rosarum. Eau distillée de rose. Rose-water.

Vier Tropfen Rosenöl werden mit einem Liter lauwarmem Wasser einige Zeit geschüttelt, und die Mischung filtrirt. Rosenwasser sei klar.

Das Rosenwasser gehört zu denjenigen aromatischen Wässern, welche durch direktes Anschütteln mit ätherischem Oele in vorzüglicherer Qualität erhalten werden als durch Destillation des Vegetabils, insofern wenigstens die bei uns gewöhnlich wachsenden Rosen zu dieser Darstellung in Betracht kommen.

Das bei der Darstellung benutzte Wasser muss so warm sein, dass das Rosenöl im geschmolzenen Zustande verbleibt und während dieses Zustandes die Durchschüttelung geschehen kann. Nur der flüssige Theil des Oeles geht in vollständige Lösung über, die leicht erstarrenden, fast geruchlosen Kohlenwasserstoffe werden nicht gelöst und durch die Filtration, welche nach dem völligen Erkalten des Wassers vorzunehmen ist, beseitigt.

Das Arzneibuch lässt ein ziemlich gesättigtes Wasser herstellen, denn von gutem Rosenöl genügen 2 Tropfen auf 1 Liter warmes Wasser. Nimmt man das Filter von der Darstellung nach dem Arzneibuch, schüttelt es nochmals mit 500 cem warmem Wasser und filtrirt nach dem Erkalten, so hat man immer noch ein angenehm riechendes Rosenwasser, zum Besprengen des Fussbodens der Wohnzimmer verwendbar.

Die Güte des Rosenwassers wird nach dem Geruch geschätzt. Ein vorzügliches Rosenwasser ist auch das von Schimmel & Co. bei der Destillation des deutschen Rosenöls als Nebenprodukt gewonnene.

## Argentum foliatum.

Blattsilber. Argent en feuilles. Argent lamelliforme. Leaf-silver.

Zarte Blättchen von reinem Silberglanze, in Salpetersäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löslich, in welcher durch Salzsäure ein weisser, käsiger, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniakflüssigkeit leicht löslicher Niederschlag erzeugt wird.

**Geschichtliches.** Die Goldschlägerei, d. h. die Kunst, die Edelmetalle und Kupferlegirungen in äusserst dünne Blättchen zu verwandeln, scheint schon den alten Aegyptern bekannt gewesen zu sein, denn man hat bei ihnen die Reste mit Blattgold und Blattsilber hergestellter Beläge aufgefunden. Die alten Griechen schmückten ihre Skulpturwerke mit Blattmetall. Nach Plinius gingen die Römer nach der Zerstörung Karthagos (145 v. Chr.) daran, in den Palästen und Tempeln mit Blattgold und Blattsilber Verzierungen zu belegen, ebenso an den Decken der Wohngemächer und Vesti-



bula. Nach Plinius verstand man es, eine Unze Gold zu 750 Blättern auszuschlagen, von denen jedes 70—80 qcm gross war. Heute macht man das Blattmetall wohl dreimal dünner als in der alten Zeit.

Die bedeutendsten und zahlreichsten Metallschlägereien bestehen z. Z. in Fürth. Das Silber wird dort meist in reinsten Beschaffenheit angewendet, weil sich ein unreines Silber weniger leicht in dünne Blättchen überführen lässt.

**Darstellung.** Reines Silber wird in Form von Platten gebracht, mit Walzen, dann mit dem Hammer und hierauf wieder mit Walzen und zwar zwischen Pergament, schliesslich zwischen Goldschlägerhäutchen (Goldschlägerhaut nennt man die vom Fett befreite Oberhaut vom Blinddarm des Rindes, das „Buch“ des Rindes) bearbeitet, bis das Silberblatt eine Dicke von  $\frac{1}{4500}$  mm aufweist. Das feine Blattgold wird bis zu einer Dicke von  $\frac{1}{9000}$  mm gebracht. — Gold ist das dehnbarste Metall, und ihm zunächst steht in dieser Eigenschaft das Silber. Da das Silber bei einem Gehalt an anderen Metallen weniger Dehnbarkeit besitzt, und das Blattsilber meist nach der Grösse der Blätter bezahlt wird, so liegt es im Interesse des Fabrikanten, nur das reine Silber zu Blättern zu verarbeiten.

Silberschaum nennt man das in Blättchen ausgewalzte Zinn, Blattzinn, welches sich in Salpetersäure nicht klar löst, auch erheblich dicker ist als Blattsilber.

In den Handel gelangt das Blattsilber entweder in quadratischen Blättern, welche zwischen Papier eingelegt sind und nach der Anzahl und Grösse der Blätter bezahlt werden, oder in Form von Fragmenten, welche bei dem Schneiden dieser Blätter als Abfall sich ergeben und nach dem Gewichte bezahlt werden.

**Prüfung.** Die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches sind wohl geeignet, grobe Verunreinigungen des Blattsilbers, nicht aber kleine Mengen fremder Metalle mit Sicherheit zu erkennen. Das Arzneibuch giebt an: zarte Blättchen von reinem Silberglanze, in Salpetersäure zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löslich. Ein unlöslicher Rückstand würde auf Zinn oder Antimon hinweisen, welche beim Behandeln mit Salpetersäure in Metazinnsäure bzw. Metaantimonsäure ( $\text{SnO}_3\text{H}_2$  bzw.  $\text{SbO}_3\text{H}$ ) übergehen. Eine bläuliche Färbung der Lösung würde auf Kupfer hinweisen, doch würden sich bei dieser einfachen Probe 1 bis 2 Proc. Kupfer der Wahrnehmung entziehen.

In der Salpetersauren Flüssigkeit entsteht durch Salzsäure ein weisser käsiger Niederschlag von Silberchlorid, der in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist. Es wäre zweckmässig gewesen, darauf aufmerksam zu machen, dass die ammoniakalische Lösung klar sein müsse (eine Trübung könnte von Wismuthhydroxyd herrühren) und nur schwach bläulich gefärbt sein dürfe.

**Anwendung.** Blattsilber findet Verwendung zum Versilbern von Pillen und Pastillen. Es empfiehlt sich, für den ersteren Zweck die Abfälle von der Blattsilberdarstellung anzuschaffen. Die Versilberung der Pillen wird in aus zwei Kugelhälften bestehenden Kapseln aus Horn, Hartgummi, Holz oder Holz mit Porzellaneinlage ausgeführt. Die zu versilbernden Pillen müssen aus einer derben Masse angestossen sein und werden zweckmässig ohne Benutzung eines Konspergirpulvers ausgerollt und fertig gemacht. Pillen, welche trotzdem das Blattsilber nicht annehmen, stellt man entweder für kurze Zeit in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum, oder man befeuchtet sie mit etwas dünnem Gummischleim. Tabletten versilbert man, indem man die fertig ausgerollten Platten etwas übertrocknet, sodann mit dünnem Gummischleim anfeuchtet und alsdann mit Silber in ganzen Blättern belegt.

Pillen, welche Schwefel und gewisse Schwefelverbindungen, z. B. *Sulfur*, *Hydrargyrum sulfuratum*, *Stibium sulfuratum aurantiacum* oder *rubrum*, oder *Asa foetida* enthalten, sollte man überhaupt nicht versilbern, da der Silberüberzug leicht schwarzfleckig wird durch Bildung von Silbersulfid.

## Argentum nitricum.

**Silbernitrat. Silbersalpeter. Salpetersaures Silber. Höllenstein. Argentum nitricum fusum. Nitras argenticus. Lapis infernalis. Causticum lunare. Nitrate d'argent. Azotate d'argent (fondu). Azotate lunaire. Pierre infernale. Nitrate of silver (in rods) Lunar caustic. Infernal-stone.**

Weisse, glänzende oder grauweisse, schmelzbare Stäbchen mit krystallinisch strahligem Bruche, in 0,6 Theilen Wasser, in etwa 10 Theilen Weingeist und in einer genügenden Menge Ammoniakflüssigkeit klar und farblos löslich. Die wässrige Lösung ist neutral; Salzsäure fällt daraus weisse Flocken, welche sich leicht in Ammoniakflüssigkeit lösen, dagegen in Salpetersäure unlöslich sind.

1 Raumtheil der wässrigen Lösung (1 = 10) darf sich nach dem Vermischen mit 4 Raumtheilen verdünnter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Sieden nicht trüben. Wird 1 Theil der gleichen Lösung mit Salzsäure ausgefällt, so muss ein Filtrat erhalten werden, welches beim Verdampfen einen Rückstand nicht giebt.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,03 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

**Geschichtliches.** Die Darstellung von Silbernitratlösungen scheint schon den alten Aegyptern bekannt gewesen zu sein, denn man hat auf Zeugstoffen, mit denen Mumien umhüllt sind, Schriftzeichen angetroffen, welche unverkennbar mit einer Silberlösung ausgeführt wurden. Der arabische Chemiker Geber (im 8. Jahrh.) kannte bereits den krystallisirten Silbersalpeter; das geschmolzene Silbernitrat jedoch wird als Höllenstein zuerst gegen Ende des 16. Jahrh. von Angelus Sila aus Vicenza erwähnt, welcher die medizinischen Chemiker auf dieses Salz aufmerksam machte. Robert Boyle (geb. 1626, gest. 1691) verordnete das Silbernitrat gegen Wassersucht, daher dieses Silbersalz auch den Namen *Argentum hydragogum Boylei* oder kurz *Hydragogum Boylei* erhielt.

Unter „Silbersalpeter“ ist das krystallisirte Silbernitrat zu verstehen; der Name Höllenstein kommt streng genommen nur dem geschmolzenen Silbernitrat zu; dagegen lässt es der Name Silbernitrat zweifelhaft, ob die krystallisirte oder geschmolzene Form gemeint ist.

**Darstellung.** Löst man reines Silber in reiner chlorfreier Salpetersäure auf, so erhält man durch Eindunsten einer solchen Lösung allerdings Krystalle von Silbernitrat, welche frei von anderen Metallen sind. Aber es ist schwierig, diese Krystalle völlig neutral zu erhalten, weil sie stets etwas salpetersäurehaltige Mutterlauge einschliessen. Die Beseitigung der freien Salpetersäure gelingt jedoch durch Schmelzen der Silbernitratkrystalle. Dies ist der Grund, weshalb das geschmolzene Silbernitrat auch von den Chemikern (welche sonst alles Krystallisirte bevorzugen) dem krystallisirten Silbernitrat vorgezogen wird. Gegenwärtig gewinnt man neutrales krystallisirtes Silbernitrat dadurch, dass man geschmolzenes Silbernitrat (Höllenstein) in Wasser löst und zur Krystallisation bringt.

Geschmolzenes Silbernitrat erzeugte man früher in der Weise, dass man zunächst Krystalle von Silbernitrat herstellte und diese dem Schmelzprozess unterwarf. Gegenwärtig stellt man nicht mehr Krystalle dar, sondern dampft die völlig reinen, d. h. nur Silbernitrat enthaltenden Lösungen direkt zur Trockne und unterwirft den Salzurückstand dem Schmelzprozess.

Das krystallisirte Silbernitrat bildet geruch- und farblose, bitter, ätzend und metallisch schmeckende, durchsichtige, tafelförmige, zuweilen blätterige Krystalle, dem zwei- und zweigliederigen oder rhombischen Krystallsysteme angehörend, meist mit Combinationen eines Rhombenoktaeders (*o*) und eines rhombischen Prismas (*p*) mit der Endfläche (*e*), welche letztere die tafelförmige Gestalt bedingt. Die Krystalle sind in gleichviel kaltem Wasser, in 11 Th. Weingeist, schwerer in Aether löslich. Beim Erhitzen auf Kohle vor dem Löthrohre schmelzen sie leicht, stossen dann unter Funkensprühen gelbe Dämpfe aus, und zuletzt hinterbleibt ein netzartiger, metallisch glänzender Ueberzug, welcher bei stärkerer Erhitzung zu einem Silberkorne zusammenfließt.



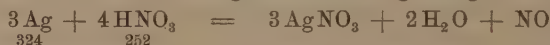
Fig. 77. Silbernitrat-Krystall.

Zur Darstellung von geschmolzenem Silbernitrat (Höllenstein), welche fabrikmässig erfolgt, geht man nicht von reinem Silber aus, vielmehr benutzt man von anhaftenden Unreinigkeiten) Schmutz, Fett etc.) durch Kochen mit Natronlauge oder Soda gereinigtes Werksilber, aus welchem man in geeigneter Weise eine reine Silbernitratlösung gewinnen kann. Als allgemein gültig lassen sich folgende Regeln aufstellen:

Zu allen Operationen ist stets destillirtes Wasser zu verwenden; das Einfallen von Staub ist nach Möglichkeit zu verhüten; Filtrationen durch Papier sind nur für Lösungen angängig, welche nicht mehr als 25 Proc. Silbernitrat enthalten. Concentrirtere Lösungen müssen durch Dekanthiren oder durch Filtration über Glaswolle, welche vorher mit Salpetersäure ausgewaschen wurde, geklärt werden.

Je nach der Art des zur Verarbeitung vorliegenden Silbers hat man folgende Fälle zu unterscheiden:

**Darstellung aus reinem Silber.** Man bringt in einen Glaskolben eine gewogene Menge Silber und übergießt dieselbe mit der nöthigen Menge Salpetersäure. Da die Reaction im Sinne der nachfolgenden Gleichung erfolgt:



so erfordern 10 Th. Silber

$$324 : 252 = 10 : x \quad x = 7,7$$

rund 8 Th. wasserfreie Salpetersäure oder  $4 \times 8 = 32$  Th. der officinellen 25procentigen Salpetersäure. In den Kolben, welcher nur etwa bis zu  $\frac{1}{3}$  seines Rauminhaltes mit dem Silber und der Salpetersäure angefüllt sein soll, setzt man einen kleinen Trichter ein, um kleine Mengen von den entwickelten Dämpfen mechanisch fortgerissener Silbernitratlösung abzufangen. Schon bei mittlerer Temperatur erfolgt die im Sinne obiger Gleichung sich vollziehende Einwirkung der Salpetersäure auf das Silber. Es tritt eine Gasentwicklung ein, und der Kolben erfüllt sich mit düsteren Dämpfen von Stickstoffdioxid,  $\text{NO}_2$ . Nach obiger Gleichung wird zunächst farbloses Stickoxyd,  $\text{NO}$ , gebildet, welches sich mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff zu Stickstoffdioxid verbindet,  $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$ . Wenn die Gasentwicklung nachläßt, so kann man die Reaction durch gelindes Anwärmen auf dem Sandbade oder Wasserbade unterstützen. Das Auflösen ist unter einem gutwirkenden Abzuge vorzunehmen, da das Einathmen der Dämpfe des Stickstoffdioxides sehr schädlich ist.

Die erzielte Lösung von Silbernitrat dampft man alsdann im Sandbade ab, und zwar gegen das Ende des Abdampfens, sobald sich ein Salzhäutchen bildet, unter Umrühren mit einem Glasstabe. Die rückständige, trockne Salzmasse wird, um Feuchtigkeit und freie Salpetersäure zu entfernen, bis zum Schmelzen erhitzt.

10 Th. Silber sollen theoretisch 15,74 Th. Silbernitrat geben; in der Praxis erhält man nur etwa 15,6 Th., weil kleine Verluste unvermeidlich sind.

**II. Darstellung aus Silberlegirungen.** Hierbei hat man zweckmässig zwei Fälle zu unterscheiden.

a) Die Legirung enthält weniger als 10 Proc. Kupfer.

Man verfährt zunächst in der nämlichen Weise, wie bei I (Darstellung aus reinem Silber) angegeben und erzielt eine Lösung (ein unlöslicher Rückstand würde auf Gold zu prüfen sein), welche Cuprinitrat und Silbernitrat (und vielleicht kleine Mengen von Wismuth- und Bleinitrat) enthält. Diese Lösung verdampft man zunächst zur



Trockne, um den vorhandenen Ueberschuss von Salpetersäure nach Möglichkeit zu entfernen. Den Salzlückstand nimmt man mit Wasser auf und erhitzt die Lösung mit einer hinreichenden Menge von Silberoxyd<sup>1)</sup>. Durch das letztere werden Kupfernitrat und Wismuthnitrat in Form von Hydroxyden bez. Oxyden vollständig (Blei nur unvollständig) gefällt.



Sobald die filtrirte Lösung mit Ammoniakflüssigkeit keine Blaufärbung, oder mit Ferrocyankalium einen rein weissen Niederschlag (keinen röthlich gefärbten) giebt, ist die Silbernitratlösung kupferfrei und kann nach dem Filtriren eingedampft werden.

Zur Bereitung des für dieses Verfahren nothwendigen Silberoxydes fällt man eine Lösung von reinem Silbernitrat mit Natronlauge<sup>2)</sup> und wäscht den Niederschlag so lange mit destillirtem Wasser, bis das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Man kann auch die Kupfer- und Silbernitrat enthaltende Flüssigkeit in zwei ungleiche Theile theilen (die Art der Theilung richtet sich nach dem Verhältniss, in welchem Cu und Ag anwesend sind); den einen (kleineren) Theil versetzt man in der Siedehitze mit Natronlauge und benutzt das ausgewaschene Gemenge von Silberoxyd und Kupferoxyd zum Füllen des Kupfernitrates. Dass das beigemengte Kupferoxyd auf die ganze Fällung ohne Einfluss ist, leuchtet ein, denn auch bei der Fällung mit reinem Silberoxyd entsteht Kupferoxyd, und es muss sich gleich bleiben, ob die Menge des letzteren eine etwas grössere oder geringere ist.

b) Die Legirung enthält mehr als 10 Proc. Kupfer. In diesem Falle beseitigt man die Hauptmenge des Kupfers zunächst nach folgendem Verfahren: Man löst die Legirung in Salpetersäure, dampft die Lösung der Nitrates zur Trockne und erhitzt alsdann den trockenen Salzlückstand bis zu dunkler Rothgluth, d. h. auf etwa 240°. Bei dieser Temperatur wird das Kupfernitrat in Kupferoxyd und Stickstoffoxyde zerlegt, das Silbernitrat bleibt unzersetzt, höchstens werden kleine Mengen in Silbernitrit verwandelt.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = \text{CuO} + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ . Wenn die Masse ruhig fliesst, so lässt man sie erkalten und zieht den Glührückstand mit Wasser aus. Wenn man richtig operirt hat, so bleibt das gebildete Kupferoxyd als unlöslicher Rückstand zurück und Silbernitrat ist in Lösung.

Diese Methode hat folgende Mängel: Zunächst gelingt es bei kupferreichem Silber in der Regel nicht, eine völlige Scheidung vom Silber zu erzielen. Alsdann aber setzt sie einige Erfahrung voraus. Erhitzt man zu kurze Zeit, so bleibt etwas Kupfernitrat unzersetzt, erhitzt man zu lange Zeit, so bildet sich Silbernitrit, welches ein frühes Grauwerden des Silbernitrats verursacht. Das Silbernitrit lässt sich durch Eindampfen mit Salpetersäure in Silbernitrat verwandeln, überdies säuert man die mit Silberoxyd behandelte Flüssigkeit nach dem Filtriren ohnehin vor dem Eindampfen mit Salpetersäure an. — Ist noch etwas Kupfernitrat in der Lösung vorhanden, so entfernt man dieses nach a) durch Füllen mit Silberoxyd. Da das ausgefällte Kupferoxyd in der Regel etwas metallisches Silber enthält, so löst man es in verdünnter Schwefelsäure und sammelt das in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Silber.

c) Bleihaltiges Silber (von Löthungen herrührend) lässt sich auf diesem Wege vom Blei nicht sicher befreien. Es bleibt nichts anderes übrig, als dasselbe in Salpetersäure zu lösen, aus der Lösung das Silber durch Salzsäure als Silberchlorid zu fällen, dieses nach dem Auswaschen zu metallischem Silber zu reduciren und letzteres in Silbernitrat überzuführen.

**Abfälle aus der Silbernitratdarstellung.** Im Laboratorium hält man sich zweckmässig ein hafenhähnliches, verdünnte Salzsäure enthaltendes Glasgefäss, um in dasselbe die silberhaltigen Flüssigkeiten aus den Prüfungen zu giessen und das sich darin ansammelnde Silberchlorid aufzubewahren. Alle Filter ferner, durch welche Silberlösung gegossen wurde, werden gesammelt und eingeäschert, die Aschentheile in Salpetersäure gelöst und die Lösung in jenes Gefäss eingegossen. Die Kupferoxydniederschläge und Bodensätze aus der Bereitung des Silbernitrats digerirt man in verdünnter roher Salzsäure, welche das Kupferoxyd löst und das darin noch vorhandene Silber als Chlor-

<sup>1)</sup> Man beachte (cf. *Calcium phosphoricum*, *Zinc chloratum* u. a.), dass man, so oft es nur irgend angeht, das Prinzip verfolgt, aus Salzlösungen fremde Metallsalze durch das Oxyd bez. Oxydhydrat des in der Hauptmenge vorhandenen Metalles abzuschcheiden.

<sup>2)</sup> Man beachte, dass beim Füllen von Silbernitrat mit Natronlauge weder Ammoniak noch Ammoniaksalze zugegen sein dürfen, widrigenfalls sich das sehr gefährliche Berthollet'sche Knallsilber bilden kann. Ein sehr bedauerlicher Unfall dieser Art hat sich 1886 in Berlin ereignet.

silber ungelöst lässt. Man kann auch die Kupferoxydniederschläge in verdünnter Schwefelsäure lösen und aus dieser Lösung das Silber mittelst Salzsäure, einen Ueberschuss derselben soviel als möglich vermeidend, als Chlorsilber ausfällen und die Kupferlösung auf reinen Kupfervitriol verarbeiten. Die Fällungsflüssigkeiten und Waschwässer aus der Darstellung mit Silberoxyd werden direkt mit Salzsäure sauer gemacht, um das vorhandene Silber als Chlorid auszufällen etc.

**Das Formen des Silbernitrates.** Das in der einen oder der anderen Weise durch Eindampfen der wässrigen Lösung gewonnene Silbernitrat bringt man in ein geeignetes Gefäss von Porzellan (am zweckmässigsten ist ein Schmelztiegel aus Porzellan mit Stiel und Ausguss; an dessen Stelle kann ein gewöhnlicher Tiegel, ein Schälchen, ja eine Porzellankruke treten), setzt einen Deckel aus Porzellan auf und erhitzt es nun ganz allmählich über einer Gas- oder Weingeistflamme.

Das Silbernitrat schmilzt bei etwa  $200^{\circ}\text{C}$ . Man bemüht sich, das Erhitzen so zu leiten, dass eben nur diese Schmelztemperatur erreicht wird. Denn schon bei  $250^{\circ}\text{C}$ . beginnt sich das Silbernitrat zu zersetzen, indem sich zunächst Silbernitrit bildet, welches bei weiterem Erhitzen in metallisches Silber zerfällt.

Sollte übrigens etwas metallisches Silber in Folge zu starker Erhitzung ausgeschieden sein, so giebt man vorsichtig 1–3 Tropfen stark concentrirte Salpetersäure hinzu, welche es sogleich wieder löst. Die Menge Silbersalz, welche man zu einer Schmelzung verwendet, muss derjenigen Menge annähernd entsprechen, welche die Form zu fassen vermag. Im Anfange der Schmelzung pflegt die Masse etwas zu schäumen,

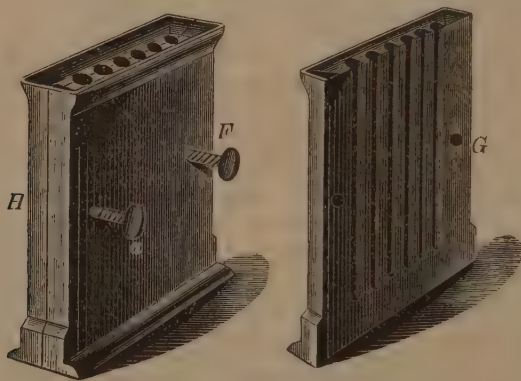


Fig. 78. Höllensteinform aus Stahl.

indem noch anhängende Reste Wasser und Salpetersäure verdampfen, deren Entweichen man durch Umrühren mit einem erwärmten Glasstabe befördert. Wenn nun die Salzmasse zu einer klaren, farblosen, wie ein fettes Oel fließenden Flüssigkeit geschmolzen ist, erwärmt man noch etwas den Ausgusstheil des Gefässes und gießt die Masse in die zuvor auf  $50\text{--}70^{\circ}\text{C}$ . erwärmte, mit Talksteinpulver ausgeriebene Höllensteinform. Eine solche (H) besteht aus Eisen, Stahl, Serpentin, oder aus Glas. Sie ist aus zwei Hälften (G) zusammengesetzt, die durch Verschraubung an einander gepasst 6–8–12 unterhalb geschlossene Kanäle bilden. Die Wärme der Form soll ungefähr  $50\text{--}70^{\circ}$  betragen. Würde man die flüssige Salzmasse in die kalte Form gießen, so erstarrt erstere schon auf dem halben Wege in den Kanälen und diese füllen sich unvollständig. Nach dem Eingießen lässt man die Form völlig erkalten, schraubt die Hälften von einander und stößt mit Hülfe eines Glasrohrstückchens die Salzstäbe aus den Kanalrinnen sanft auf einen Teller. Die dicken Köpfe von den Stäben schlägt man mit einem porzellanenen Mörserpistill ab, um sie mit dem im Kasserol haften oder übrig gebliebenen Silbersalz wieder zu schmelzen und zu Stangen zu formen. Ein Berühren der Stangen mit den Fingern, Papier, Handschuhen, das Auffallen von Staub muss sorgsam vermieden werden, wenn man einen Höllenstein gewinnen will, welcher nicht grau werden soll. Man fasst die Stangen mit einer Pincette und bringt sie sofort in die trocknen und innen von allem Staube gereinigten Standgefässe.

In alter Zeit wurden die Formen mit Talg bestrichen (*effunde in canalem ferreum cylindricum prius califactum et sevo illitum*. Dispens. Borusso-Brandenb.). Der Erfolg

war kein weisses, sondern ein schwarzes Stäbchen, welche Farbe mit dem Namen *Lapis infernalis* in einigem Zusammenhang stehen mag.

**Ausbeute.** Man kann annehmen, bei vorsichtiger Arbeit aus 10 Th. Silber sicher 15,5 Th. Silbernitrat zu gewinnen. Die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium ist nur dann lohnend, wenn man altes Silber billig gekauft hat oder angesammelte Silberniederschläge verwerten will, oder wenn man grössere Mengen Höllenstein darstellt und entsprechend den Preis der Arbeit niedriger notiren kann. Die Verarbeitung von Reichs-Silber-Münzen ist unter den heutigen Verhältnissen verlustbringend.

**Silberflecken an den Händen und der Wäsche.** Bei aller Vorsicht sind bei Darstellung des Silbernitrates Silberflecke an Händen und auch an der Kleidung nicht zu vermeiden. Einen Tag alte Silberflecke auf der Haut lassen sich durch Bereiben mit Kaliumcyanidlösung und Abwaschen leicht beseitigen. Diese Lösung darf nur bei Nichtvorhandensein wunder Hautstellen benutzt werden. Mittelst Glasstabes nimmt man ein paar Tropfen der Lösung auf und überträgt diese auf den Fleck, den man gleichzeitig mit dem Glasstabe reibt. Viele Tage alte Silberflecke betupft und bereibt man mit Kaliumpermanganatlösung, eine Stunde später mit concentrirter Salzsäure und wäscht sie endlich mit Salmiakgeist ab. Man kann auch den Fleck mit verdünnter Jodtinktur bereiben und dann den Jodfleck mit concentrirter Natriumhyposulfatlösung (Natriumthiosulfatlösung), zuletzt mit Salmiakgeist waschen. Aus Wäsche entfernt man Silberflecke leicht mit Kaliumcyanidlösung (welche Lösung jedoch nicht an fremde Personen abgegeben werden darf).

**Eigenschaften.** Höllenstein oder geschmolzenes Silbernitrat stellt farblose oder wenig graufarbige, nicht hygroskopische, mehr oder weniger glän-



79. Stäbchen von reinem Silbernitrat.

zende (oder besser nicht matte), etwa 0,5 cm dicke, runde Cylinder dar, welche auf der Oberfläche nicht vollkommen eben oder glatt sind, auf dem ziemlich ebenen, gegen die Aussenfläche rechtwinkligen Bruche ein radiales oder strahliges krystallinisches Gefüge mit deutlichem, aber nicht hohlem Mittelpunkte zeigen. Der Geschmack ist scharf metallisch bitter. Die Lösung ist neutral, doch zeigen manche Präparate schwach saure Reaktion in Folge noch anhaftender freier Salpetersäure. Silbernitrat ist in 0,6 Th. kaltem, in 0,4 Th. heissem Wasser löslich, auch in etwa 11 Th. Weingeist von 90 Proc., sehr viel schwieriger in Aether löslich. Auf Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt es unter Funkensprühen und unter schliesslichem Zurücklassen eines Silberkornes. Mit organischen Substanzen in Berührung, wird es, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, geschwärzt und auf seiner Aussenfläche grau. Die mit der Auflösung getränkten organischen Substanzen werden in Folge der Reduktion des Silberoxydes grauviolettfarbig, braun oder schwarz. Der graue Höllenstein wird von den Aerzten häufig dem weissen vorgezogen, weil er härter sein soll und sich besser zum Touchiren eignet. S. w. unten.

Die wässrige Lösung des Silbernitrates giebt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, welches am Lichte schnell grau bis violett wird, in Salpetersäure fast unlöslich, dagegen in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist.

Versetzt man die wässrige Silbernitratlösung vorsichtig mit wenig Ammoniakflüssigkeit, so entsteht zunächst ein bräunlicher Niederschlag von Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$ , welcher sich auf Zusatz von mehr Ammoniakflüssigkeit unter Bildung von Silberoxydammoniak wieder auflöst.

**Prüfung.** Die physikalischen Eigenschaften des reinen Silbernitrates sind vom Arzneibuche genügend charakterisirt. Eigentümlich ist dem reinen geschmolzenen Silbernitrat die Farblosigkeit, das strahlige krystallinische Gefüge



und der Glanz der Stängelchen (mit Kalisalpeter oder Silberchlorid oder Bleichlorid versetztes Silbernitrat verhält sich abweichend), ferner ihr Klang.

1) Die wässerige Lösung sei neutral, d. h. sie enthalte freie Salpetersäure nicht. Diese Forderung ist wichtig, weil Silbernitrat zur Herstellung der volumetrischen Silbernitratlösung verwendet wird und hierbei freie Salpetersäure sehr störend ist. Geschmolzenes Silbernitrat ist in der Regel neutral, krystallisiertes reagirt in der Regel sauer.

2) Der in der wässerigen Lösung durch Salzsäure entstandene weisse Niederschlag sei in einer genügenden Menge von Ammoniakflüssigkeit klar und ohne Färbung löslich. Eine in Ammoniak unlösliche Trübung könnte von Wisnuth oder Blei herrühren, Blaufärbung würde Kupfer anzeigen.

3) Man löse 0,5 g Silbernitrat zu 5 ccm Wasser auf. 2,5 ccm dieser Lösung versetze man mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und erhitze bis zum Sieden. Die Flüssigkeit darf in der Siedehitze nicht getrübt erscheinen. Eine Trübung könnte von Bleisulfat herrühren; doch betrachte man diese Prüfung immer nur als eine vorläufige und erkläre auf Grund dieser Reaktion allein niemals ein Silbernitrat als bleihaltig! Silbersulfat nämlich, welches sich unter diesen Umständen bildet, ist bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich und deshalb schon wiederholt unter diesen Umständen für Bleisulfat gehalten worden.

4) Aus den anderen 2,5 ccm dieser Lösung fälle man alles Silber durch Salzsäure aus. Das Filtrat darf beim Verdunsten einen Rückstand nicht hinterlassen. Ein solcher könnte von Alkalisalzen oder von Metallen herrühren, welche durch Salzsäure nicht ausgefällt werden. Nach dem Wortlaute des Arzneibuches darf gar kein Rückstand hinterbleiben; in der Praxis wird man damit zu rechnen haben, dass lösliche Bestandtheile aus den Gläsern, dem Filtrirpapier, aufgenommen werden. Es wird daher stets ein hauchartiger Rückstand hinterbleiben, nur darf derselbe nicht wägbare sein. Mit dem Zusatz der Salzsäure sei man vorsichtig, da Spuren von Silberchlorid in derselben löslich sind. In einem etwa verbleibenden Rückstande würde auch das Blei nachzuweisen sein, falls solches vorhanden wäre.

**Aufbewahrung.** Reines geschmolzenes Silbernitrat wird durch den Einfluss des Lichtes allein nicht geschwärzt. Dagegen wirken organische Substanzen, z. B. Staub, reducierend auf Silbernitrat ein, was sich äusserlich durch Bräunung der Stäbchen zu erkennen giebt. Diese Einwirkung erfolgt besonders schnell unter dem gleichzeitigen Einflusse des Lichtes, bei Lichtabschluss wird sie wesentlich verzögert. Da man nun nicht in der Lage ist, organische Substanzen (z. B. Staub) mit Sicherheit von dem Silbernitrat fernzuhalten, so zieht man — obgleich es das Arzneibuch nicht vorschreibt — den Abschluss des Lichts vor. Besonders zu empfehlen sind als Aufbewahrungsgefässe solche von sog. anaktinischem<sup>1)</sup> Glase.

Wegen seiner physiologischen Wirkung ist das Silbernitrat vorsichtig aufzubewahren.

**Wirkung und Anwendung.** Silbernitrat verbindet sich mit Eiweiss zu unlöslichem Silberalbuminat und wirkt daher äusserlich in Substanz oder concentrirter Lösung ätzend. Die Aetzung erstreckt sich jedoch nur auf die mit dem Silbernitrat in Berührung gekommenen Partien. In verdünnter Lösung wirkt es adstringierend, sekretionsbeschränkend, entzündungswidrig. Man benutzt es äusserlich in Substanz, concentrirten Lösungen als Aetzmittel, zur Beseitigung von wildem Fleisch (hier auch in Salbenform). In stark verdünnter Lösung bei Brandwunden und verschiedenen entzündlichen Zuständen der Schleimhäute.

Innerlich giebt man es in Lösungen oder in Pillen bei Krankheiten des Magens oder des Darmes und gegen verschiedene Nervenkrankheiten (Epilepsie). Der dauernde innere Gebrauch von Silbernitrat hat zur Folge, dass durch Ablagerung von Silber sich

<sup>1)</sup> anaktinisch aus *ἀ*, *ἀν* (ohne, un-) und *ἀκτίν* Strahl, zusammengesetzt, bedeutet den Lichtstrahl nicht hindurchlassend.

eine nicht mehr schwindende Grau- bis Blaufärbung der Haut, des Zahnfleisches und des Gaumens einstellt, eine Erscheinung, welche als „Argyria“ bezeichnet wird.

Die grösste Einzelgabe ist = 0,03 g; die grösste Tagesgabe = 0,2 g.

Wird Silbernitrat in Pillen verordnet, so benutzt man als Konstituens zweckmässig Bolus; zu vermeiden ist die Verordnung von Silbernitrat mit Chloriden, Salzsäure, Gerbsäure und Alkalien. Gegenmittel bei etwaigem Verschlucken grösserer Mengen Silbernitrat ist Kochsalz.

Mixturen, welche Silbernitrat enthalten, werden in gelben oder in blauen Flaschen abgegeben.

**Harte Höllensteinstifte.** Da Stifte von reinem Höllenstein sehr leicht abbrechen, so benutzt man namentlich zur Anwendung in Körperhöhlen (z. B. im Kehlkopf) weniger brüchige Stifte. Man erhält dieselben durch Zusammenschmelzen von 95 Th. Silbernitrat mit 5 Th. Silberchlorid oder 3—4 Th. Bleichlorid. Dieselben sind nicht glänzend, nicht rein weiss, auch nicht krystallinisch, sondern körnig; dagegen sind sie sehr hart, nicht brüchig, auch lassen sie sich mit dem Messer spitzen.

**Argentamin** ist eine Auflösung von 10 Th. Silberphosphat in einer Lösung von 10 Th. Aethylendiamin und 100 Th. Wasser. (Aethylendiamin-Silberphosphat.) Die Lösung wird weder durch Eiweiss noch durch Kochsalz gefällt.

**Argonin** ist eine Lösung von Casein-Silber. Letzteres wird durch Umsetzen von Casein-Natrium mit Silbernitrat erhalten. Indifferent gegen Eiweiss und Kochsalz.

## Argentum nitricum cum Kalio nitrico.

**Salpeterhaltiges Silbernitrat.** Salpeterhaltiger Höllenstein. *Argentum nitricum dilutum.*

*Argentum nitricum fusum mitigatum. Lapis infernalis nitratus. Lapis infernalis dilutus.*

*Pierre infernale dilué. Azotate d'argent nitraté. Diluted nitrate of silver.*

1 Th. Silbernitrat und 2 Th. Kaliumnitrat werden gemischt, vorsichtig geschmolzen und in Stäbchenform gegossen.

Weisse oder grauweisse, harte, im Bruche porzellanartige, kaum krystallinische Stäbchen. — Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung und zehn Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt, so darf nur 0,5 bis 1,0 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zur Röthung der Flüssigkeit verbraucht werden.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

Dieses von Desmarest in den Arzneischatz eingeführte Präparat, welches auch Barral'sche Stifte genannt wird, bildet harte, wenig zerbrechliche, etwa 5 mm dicke, glatte, weisse oder etwas graue, auf dem Bruche kaum krystallinische, sondern mehr porzellanähnliche Stangen. Die Darstellung bietet keine Schwierigkeit. In einem Porzellanmörser mischt man 1 Th. Silbernitrat und 2 Th. chlorfreien, scharfgetrockneten Kalisalpeter unter Zerreiben zu einem Pulver, welches man in einem porzellanenen Kasserol in derselben Weise, wie S. 360 angegeben, schmilzt und in die Höllensteinform ausgiesst. Enthält der verwendete Kalisalpeter etwas Kaliumchlorid, so bildet sich eine entsprechende Menge Silberchlorid, wodurch die Stäbchen noch härter werden, zugleich aber leichter zum Grauwerden neigen.

**Prüfung.** Dieselbe erstreckt sich auf den richtigen Gehalt an Silbernitrat. Versetzt man die Lösung von 1 g des Präparates mit 20 ccm  $\frac{1}{20}$  Normal-Natriumchloridlösung und 10 Tropfen Kaliumchromatlösung, so erfolgt zunächst die Ausscheidung von rothem Silberchromat nicht, ein Beweis dafür, dass alles

Silber als Silberchlorid ausgefällt und wahrscheinlich Natriumchlorid im Ueberschusse vorhanden ist. Diesen Ueberschuss ermittelt man durch Zufließenlassen von  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung bis zur eben eintretenden Rothfärbung der Flüssigkeit.

Da von beiden volumetrischen Lösungen gleiche Raummengen einander entsprechen, so hat man nur nöthig, die Menge der zugesetzten  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung von den in Anwendung gebrachten 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natriumchloridlösung abzuziehen. Alsdann ergibt sich nach dem Arzneibuche ein Verbrauch von 19 bis 19,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung. Da 1 ccm der letzteren (0,00585 g Na Cl enthaltend) = 0,017 g  $\text{Ag NO}_3$  anzeigt, so entsprechen den verbrauchten Mengen

$$19 \times 0,017 \text{ g} = 0,323 \text{ g Ag NO}_3$$

$$19,5 \times 0,017 \text{ g} = 0,3315 \text{ g „}$$

d. h. das Arzneibuch lässt einen Spielraum im Gehalte an Silbernitrat von 32,3 bis 33,15 Proc. zu.

Ein genau 33,33 Proc.  $\text{Ag NO}_3$  enthaltendes Präparat würde unter den gleichen Bedingungen 19,6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung verbrauchen; es würde also zur Röthung das Zufließen von 0,4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung genügen.

Das salpeterhaltige Silbernitrat ist nicht hygroskopisch; wurde aber zu seiner Darstellung ein mit Natronsalpeter verunreinigter Kalisalpeter angewendet, so zieht es soweit Feuchtigkeit an, dass es sich stets feucht anfühlt. Hätte man einen Kaliumchlorid enthaltenden Salpeter zur Darstellung verwendet, so würde das Präparat sich in Wasser nicht klar lösen und bei der Prüfung nach dem Arzneibuch einen zu niedrigen Silbernitratgehalt ergeben.

Die Aufbewahrung ist dieselbe wie diejenige des Höllensteins, in der Reihe der starkwirkenden Arzneimittel, vor Berührung mit organischen Stoffen und vor Tageslicht geschützt.

**Wirkung und Anwendung.** Das salpeterhaltige Silbernitrat ist gleichsam als ein verdünntes Silbernitrat anzusehen. Es wirkt örtlich ätzend, aber milder wie reines Silbernitrat. Es wird nur äusserlich, namentlich in der Augenheilkunde, angewendet. Auf Wunsch des Arztes kann salpeterhaltiges Silbernitrat mit verschiedenem Gehalt an Silbernitrat angefertigt werden.

Im Handverkaufe kann es in kleinen Mengen an zuverlässige Personen unbedenklich abgegeben werden.

## Asa foetida.

**Asant.** Gummi-resina Asa foetida. Stinkasant. Teufelsdreck. Ase fétide.  
Devils dung. Stinking assa.

Das Gummiharz asiatischer *Peucedanum*- (*Ferula*-) Arten, namentlich des *P. Scorodosma* und *P. Narthex*. Es bildet entweder lose oder verklebte Körner oder aber ansehnliche Klumpen von grauer bis violetter oder brauner Oberfläche und weissem Bruche, auf dem letzteren anfangs roth anlaufend und bald in braun übergehend. Geruch und Geschmack höchst eigenthümlich.

1 Th. Asant giebt, mit 3 Th. Wasser zerrieben, eine weissliche Emulsion, welche durch Zutröpfeln von Ammoniakflüssigkeit gelb wird.

An siedenden Weingeist muss die Droge über die Hälfte ihres Gewichtes abgeben. — 100 Th. Asant dürfen beim Einäschern nicht mehr als 6 Th. Asche hinterlassen. — Will man Asant pulverisiren, so muss man ihn zuvor bei höchstens 30° austrocknen.



**Geschichtliches.** Der Name „Asa“ stammt vielleicht vom griechischen *ἀσν*, der Ekel. Des ähnlichen äusseren Ansehens wegen benannte man die Benzoë als „*Asa dulcis*“. Bei den alten arabischen Schriftstellern hiess der Asant, wie noch jetzt in Persien, „Anguseh“ und „Hiltit“. — Ob die als „Silphion“ und „Laser“ bezeichneten Drogen der Alten auf *Asa foetida* zu beziehen sind, ist zweifelhaft. — In der Heimat der Droge und auch sonst in Asien ist die *Asa foetida* ein beliebtes Speisegewürz. — Im Mittelalter war sie wohlbekannt.

**Abstammung und Gewinnung.** Die vom Arzneibuche genannten Stammpflanzen der *Asa foetida*, *Peucedanum Scorodosma* H. Baillon (*Ferula Scorodosma* Bentley und Trimen), (*Scorodosma foetidum* Bunge, *Ferula Asa foetida* L.) (Fig. 80) und *Peucedanum Narthex* H. Baillon (*Ferula Narthex* Boissier, *Narthex Asa foetida* Falconer), (*Umbelliferae* - *Peucedaneae*) sind heimisch in den ausgedehnten Wüsten und Steppen zwischen dem persischen Meerbusen und dem Aralsee, durch ganz Persien und Indien sich verbreitend, zwischen Kabul und Balch und bei Herat auch kultivirt. Beide sind sehr ansehnliche Pflanzen, bis 2,5 m hoch. Sie enthalten in allen Theilen, besonders in der Wurzel, in schizogenen Behältern einen Milchsaft, der die *Asa foetida* liefert.

Sobald die Blätter im April zu welken beginnen, schneidet man den Stengel ab, entblösst die in der Erde bleibende Wurzel an ihrem oberen Ende von der Erde und schneidet sie entweder sofort verschiedentlich ein und häuft Blätter und Lehm darum oder thut nur das Letztere. Im ersteren Falle entfernt man nach einigen Wochen die ausgetretene und zu Klumpen erhärtete *Asa foetida*, im letzteren Falle schneidet man nun eine Scheibe der Wurzel ab, und sammelt den aus der Schnittfläche austretenden Milchsaft. Derselbe, „Schir“, ist dünn und wird mit anderen Substanzen, z. B. Thon, Mehl, Gips, vermengt. Das Abschneiden der Wurzelscheiben wird öfters wiederholt und nach mehreren Monaten tritt dann ein konsistenterer Milchsaft aus, „Pispaz“, der die *Asa foetida* des Handels liefert. Eine Wurzel ist im Stande, 1 Kilo der *Asa* zu liefern. Die Einsammlung geschieht zwischen Kandahar und Herat und Girishk.

**Handelswaare.** Stapelplatz für die *Asa foetida* ist Bombay. Man unterscheidet dort die beste, aus Kandahar stammende Sorte „Kandahari-Hing“, die nicht in den Handel gelangt, sondern in Indien als Gewürz verbraucht wird, ferner die zweite, „Anguzeh i Lari“ genannte Sorte, die aus Laristan oder



Fig. 80. *Peucedanum Scorodosma* (Nach Borszczow).

Afghanistan kommt. Die nach Europa gelangenden Sorten heissen „Hingra“. Es wird neuerdings über schlechte Beschaffenheit der Droge und vielfache Verfälschungen geklagt.

Von der *Asa foetida* unterscheidet man im Handel folgende Sorten:

1. *Asa foetida* in Thränen oder Körnern (*Asa foetida electa, in granis seu lacrymis*) bildet unregelmässig rundliche, 1–4 cm dicke, mehr oder weniger abgeplattete, glatte, blassbräunliche Stücke, die in der Kälte hart sind und in der Wärme erweichen, so dass sie mehr oder weniger zusammenkleben. Auf dem Bruche sind sie bläulich-weiss, opalartig, porzellanartig. An der Luft wird die Bruchfläche erst rosenroth, violett, endlich blassbräunlich-gelb. An den Kanten sind Bruchstücke durchscheinend. Spez. Gewicht 1,3. Asche 0,75 Proc. Säurezahl 27, Esterzahl 179, Verseifungszahl 206 (Beckurts)<sup>1)</sup>. Diese Sorte ist im Handel selten, ihr charakteristischer Geruch ist schwächer als bei den folgenden Sorten.

2. *Asa foetida* in Massen (*Asa foetida in massis seu amygdaloides*) bildet die Hauptsorte des Handels und wird sogar meist der vorigen vorgezogen. Bildet unregelmässige Klumpen verschiedener Grösse, die in eine dunkle, etwas weichere Masse eingebettete Körner der Sorte 1 zeigen. Je reicher die *Asa foetida* an diesen Körnern ist, um so höher wird sie geschätzt. Die auch hier weissliche Bruchfläche ändert sich durch roth in gelblich, gelbbraunlich und röthlichbraun. Sie enthält ihrer ursprünglich weichen Konsistenz wegen stets fremde Beimengungen: Pflanzenreste, Haare, Sand, Steinchen u. s. w., so dass das spez. Gewicht von 1,6–1,7 bis auf 2,2–2,6 hinaufgeht. Asche 10–14 Proc. Säurezahl 40–43, Esterzahl 141–162, Verseifungszahl 181–205<sup>1)</sup>. Die genannten Beimengungen sind nicht allemal als Verfälschungen anzusehen, sondern bei manchen, besonders weichen Asantarten (s. oben) wird ein solcher Zusatz gemacht, um ihnen die gewohnte Konsistenz zu geben.

3. Steinige *Asa foetida* (*Asa foetida petraea*) nennt man eine derartige Sorte, wenn sie 50 Proc. und mehr solcher Beimengungen enthält. Man fand *Asa foetida* mit 90 Proc. Steinchen (Gips und Alabaster). Sie bildet keine besondere Handelsorte und ist natürlich zum pharmaceutischen Gebrauch nicht zuzulassen.

4. Von anderen *Peucedanum*-Arten gelieferte *Asa* ist ohne praktische Bedeutung, sie gelangt kaum nach Europa (cfr. Flückiger, Pharmakognosie. 3. Aufl. p. 60).

**Eigenschaften.** Wie oben gesagt, sind die in den besseren Asantsorten enthaltenen Mandeln oder Thränen ursprünglich weiss, sie nehmen die dunklere Färbung erst an der Luft an. Geruch und Geschmack der Droge sind sehr charakteristisch, an Knoblauch erinnernd. Dieser Geruch kommt dem in der Droge enthaltenen ätherischen Oele zu; entfernt man dasselbe durch Erwärmen im Wasserbade, so bleibt ein ähnlich wie Benzoë riechender Rückstand. Als Aschengehalt wurde oben für die beste Sorte 0,75 Proc. und für die Sorte in massis höchstens 14 Proc. angegeben.

Die Pharm. Germ. ed. II. forderte einen Aschengehalt von nicht über 10 Proc., was mit den obigen Angaben in Einklang steht. Jetzt ist der zulässige Aschengehalt auf 6 Proc. herabgesetzt, und es dürfte schwer sein, dieser Anforderung stets gerecht zu werden, wenn nicht ausschliesslich die Sorte „*in lacrymis*“ zur Verwendung gelangt.

Pierce fand für diese Sorte 5 Proc. Asche, für alle anderen Sorten 12 bis 56 Proc., wobei sich herausstellte, dass, wie es zu erwarten war, der Aschengehalt mit dem spez. Gewicht steigt. Dagegen fand E. Dieterich eine Sorte „*in lacrymis*“ sogar mit 29,5 Proc. Asche. — Neu im gegenwärtigen Arzneibuch ist die Forderung, dass die Droge an siedenden Alkohol über die Hälfte ihres Gewichts an löslichen Bestandtheilen abgeben soll. Auch dieser Anforderung genügt nur die Sorte „*in lacrymis*“, die Pierce 56 Proc. ergab. Andere Sorten geben diese Ausbeute nur in Ausnahmefällen. 15 Th. Liq. Kal. carb. lösen 1 Th. *Asa foetida*. — Mit 3 Th. Wasser verrieben, soll der Asant eine weissliche Emulsion geben, die durch Zutropfen von Ammoniak oder Natronlauge gelb wird. Es ist nothwendig, die Verreibung recht sorgfältig zu machen, da nur so wirk-

<sup>1)</sup> Ueber die Ausführung dieser Methoden siehe bei Adeps und Cera.

lich eine „weisse“ Emulsion erzielt wird. — Koncentrirte Salz- und Salpetersäure färben (besonders beim Betupfen der Mandeln) meist malachitgrün. Wenn beim Behandeln mit Salzsäure diese nach 6 Stunden sich erheblich färbt, so würde das auf eine Vermengung mit Galbanum zu deuten sein. Eine geringe Rothfärbung der Säure tritt auch bei bester Asa foetida zuweilen auf. Es sind besonders halbdurchscheinende Thränen, die das zeigen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich der Asant unter Entwicklung von schwefliger Säure roth bis braunroth, mit 15 Th. Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, zeigt sich eine starke blaue Fluorescenz. Mit alkoholischem Natronhydrat gekocht, färbt sich die Lösung nach Abdunsten des Alkohols mit Nitroprussidnatrium (in Folge des Schwefelgehalts des Oeles) violett.

**Bestandtheile.** Der Stinkasant enthält bis 71 Proc. Harz, ätherisches Oel 6 bis 9 Proc. (Flückiger), 3,25 Proc. (Schimmel & Co.) und einen gummiartigen Stoff 12 bis 50 Proc.

Das Harz reagirt sauer, die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, aus dem Säuren in geruch- und geschmacklosen Krystallen Ferulasäure  $C_6H_3 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix} CH:CH.COOH$ , abscheiden. Der amorphe braune Harzantheil ist auch sauer und liefert mit Kali geschmolzen Resorcin, bei der trockenen Destillation Oele und Umbelliferon. Er macht die grössere Menge aus.

Das Gummi quillt im Wasser nicht bemerkbar auf und ist nur zum kleinsten Theile in diesem löslich.

Das ätherische Oel ist hellgelb, entwickelt an der Luft Schwefelwasserstoff und ist Träger des Asantgeruches. Spez. Gewicht bei 25° 0,9515, es dreht 13 bis 19° rechts. Es ist sauerstoff- und stickstofffrei und enthält 20 bis 25 Proc. Schwefel. Es siedet bei 135 bis 140°, unter Schwefelwasserstoffentwicklung steigt der Siedepunkt, über 300° geht ein Oel von dunkelblauer Farbe über. Die Hauptbestandtheile desselben sind nach Semmler zwei Disulfide:  $C_7H_{14}S_2$  und  $C_{11}H_{20}S_2$ .

Lange Zeit aufbewahrte Asa foetida riecht nicht mehr unangenehm, sondern eher angenehm, wie Benzoëharz. E. Schmidt hat in solcher Asa foetida Vanillin gefunden, das jedenfalls durch Oxydation der Ferulasäure entstand.

**Pulverung und Reinigung.** Diese wird in derselben Weise vorgenommen, wie bei Ammoniacum angegeben. Da jedoch der Stinkasant häufig weicher und auch etwas schmierig ist, so muss man das über die Horden gezogene Zeug mit Kreide oder weissem Bolus bereiben. Beim Pulvern empfiehlt es sich, Pistill und Mörser mit einigen Tropfen Mandelöl abzureiben, um ein Anbacken des Asants zu verhindern. Dieterich ergab eine nach seiner Methode (s. Ammoniacum) gereinigte Asa foetida 3,6 und 4,4 Proc. Asche und 73,8 und 78,6 Proc. in Spiritus Lösliches gegen 29,5 Proc. resp. 48,1 Proc. der rohen Droge.

**Aufbewahrung.** Man bewahrt die gereinigte Asa foetida in Düten aus Paraffinpapier und, ebenso wie die rohe, in Blech- oder Porzellangefässen am besten über Aetzkalk auf.

**Anwendung.** Man verwendet die Asa foetida als nervenstärkendes Mittel gegen Hysterie und Konvulsionen, auch als Wurmmittel in Form von Pillen, Emulsionen, Pulver und Tinktur; äusserlich als Pflaster. Pillen mit Asa foetida sollten nicht versilbert werden, da sie durch sich entwickelnden Schwefelwasserstoff missfarbig werden. — Einige Tropfen Chloroform modifiziren den Geruch in angenehmer Weise. — Ausgedehnte Verwendung findet Asa foetida in der Veterinärmedizin.



## Atropinum sulfuricum.

**Atropinsulfat.** Schwefelsaures Atropin. Sulfate d'atropine. Sulphate of atropia.

Weisse, krystallinische, gegen 183° schmelzende, aus Atropin mit einem Schmelzpunkte von 115,5° bereitete Massen. 1 Th. Atropinsulfat giebt mit 1 Th. Wasser, sowie mit 3 Th. Weingeist eine farblose, neutrale Lösung; in Aether oder Chloroform ist es fast unlöslich. Die Lösungen besitzen einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack.

Zu 0,01 g Atropinsulfat, welches im Probirrohre bis zum Auftreten weisser Nebel erhitzt wird, gebe man 1,5 ccm Schwefelsäure und erwärme bis zur beginnenden Bräunung. Sofortiger vorsichtiger Zusatz von 2 ccm Wasser ruft die Entwicklung eines angenehmen, eigenthümlich aromatischen Geruches hervor; ein Zusatz eines Kryställchens Kaliumpermanganat bewirkt alsdann das Auftreten eines Geruches nach Bittermandelöl. 0,01 g Atropinsulfat, mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade in einem Porzellanschälchen eingetrocknet, hinterlässt einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher, erkaltet, beim Uebergiessen mit weingeistiger Kalilauge eine violette Farbe annimmt.

Die wässrige Lösung des Atropinsulfats (1 = 60) werde durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniakflüssigkeit getrübt. Schwefelsäure löse es ohne Färbung; eine solche mache sich auch nicht bemerkbar, wenn man zu dieser Lösung etwas Salpetersäure zufließen lässt. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne Atropinsulfat, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,001 g. Grösste Tagesgabe 0,003 g.

**Geschichtliches.** Das Atropin wurde 1831 von Mein und unabhängig von diesem 2 Jahre darauf von Geiger und Hesse in der Belladonna (*Atropa Belladonna* Linn.) entdeckt. Die beiden letzteren schieden in demselben Jahr ein Alkaloid aus den Samen des Stechapfels (*Datura Stramonium* Linn.) ab und nannten es Daturin, welches von v. Planta als mit dem Atropin identisch erkannt wurde. Ladenburg und Schmidt fanden, dass die aus Belladonna und Datura isolirten Basen aus einem Gemenge von Atropin und Hyoscyamin bestehen. Liebig ermittelte zuerst die Zusammensetzung des Atropins und gab demselben die Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$ . Kraut und Lossen zeigten, dass das Atropin sich durch Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure in Tropin und Tropasäure resp. Atropasäure spaltet. Ladenburg baute aus diesen Spaltungsprodukten das Atropin wieder künstlich auf. Dieser Forscher war auch der erste, welcher Hyoscyamin, das dieselben Spaltungsprodukte liefert, wie Atropin, aus diesen in Atropin überführte. Ladenburg's Arbeiten klärten ferner die Konstitution des Tropins auf. W. Will und E. Schmidt veröffentlichten 1888 ihre Beobachtungen, dass Hyoscyamin durch Schmelzen oder Stehenlassen in alkoholisch-alkalischer Lösung glatt in Atropin übergeführt werden kann, welche Thatsache übrigens gewissen Fabrikanten schon früher bekannt war und von diesen technisch verwortheet wurde.

Die für die Ophthalmologie wichtigen Eigenschaften des Atropins wurden durch die eingehenden Untersuchungen von v. Graefe, Donders, Bezold und Anderen klargestellt.

**Vorkommen.** Früher nahm man an, dass die Hauptmenge des in den verschiedenen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* enthaltenen Gesamtalkaloïds Atropin sei. Die neueren Untersuchungen ergaben die Irrthümlichkeit dieser Ansicht und zeigten, dass diese Pflanzen hauptsächlich Hyoscyamin führen, welches bei dem Fabrikationsprozess bei Gegenwart der dabei nöthigen Alkalien unter Mitwirkung von Wärme in wechselnder Menge in Atropin übergeht. Atropin resp. Hyoscyamin kann gewonnen werden: aus den verschiedenen Theilen von *Atropa Belladonna*, *Datura Stramonium*, *Hyoscyamus niger*, *Scopolia japonica*, *Duboisia myoporoides*. Fabrikmässig wird es aus den Wurzeln von *Atropa Belladonna* dargestellt, aus welchen, 0,3 bis 0,4 Proc. gewonnen werden können. Aus den Samen von *Atropa Belladonna* kann man bis zu 0,33 Proc., aus den Blättern bis zu 0,2 Proc. erhalten. Die Samen des Stechapfels liefern bis zu 0,26 Proc. Atropin resp. Hyoscyamin.

Die einzelnen Theile von wild gewachsener *Atropa Belladonna*, *Datura Stramonium*, *Hyoscyamus niger* enthalten in der Regel weit mehr Alkaloid — das Doppelte und mehr — wie die entsprechenden Theile von kultivirten Pflanzen.

**Darstellung.** Rabourdin'sche Methode. Das frische, bei beginnender Blüthe gesammelte Kraut wird zerschnitten, zerquetscht und ausgepresst, der gesammelte Saft bis circa 80° behufs Koagulirung des Eiweisses erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt und auf je 1 Liter mit 4,0 g trockenem Aetzkali, in Wasser gelöst, und 30,0 g Chloroform versetzt und durchschüttelt. Das mit grüner Farbe sich absetzende Chloroform wird abgelassen, die wässrige Flüssigkeit nochmals mit einer geringeren Menge Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform mit Wasser geschüttelt und gewaschen und aus einer Retorte im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und aus der schwefelsauren Lösung das Atropin durch Kaliumkarbonat ausgefällt. Durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Weingeist wird das Atropin gereinigt. Die Ausbeute beträgt 0,07 bis 0,1 Proc. vom frischen Kraute.

Diese Bereitungsmethode auf Samen angewendet, muss nothwendig modificirt werden. Das Pulver der Samen wird erst durch Digestion und dann auf dem Wege der Deplacirung mit Weingeist extrahirt, von der Kolatur im Hager'schen Dunstsammler (also bei möglichst niedriger Temperatur, 40—50°) der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, das saure Filtrat erst mit Benzin ausgeschüttelt, hierauf mit Aetzkali alkalisch gemacht und nun mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Ausbeute betrug bei einem Versuche 0,28 Proc.

Procter giebt folgende Vorschrift: 1000 Th. gepulverte Wurzel werden mit Weingeist befeuchtet und im Verdrängungsapparate mit Weingeist extrahirt, bis das Filtrat 6000 Th. beträgt. Denselben setzt man 50 Th. gelöschten Kalk hinzu, macerirt unter Umschütteln 24 Stunden, nimmt die alkalische Reaction der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure weg, filtrirt und verdunstet bis auf 150 Th. Auf der sirupdicken Flüssigkeit schwimmt das fette Oel der Wurzel in Gestalt eines krystallinischen Ueberzuges. Man verdünnt den Sirup mit 200 Th. Wasser, filtrirt ihn durch ein vorher genässtes Filter und wäscht so lange nach, bis das Filtrat ungefähr 380—400 Th. beträgt. Das Filtrat schüttelt man mit 50 Th. Chloroform (worin sich das schwefelsaure Atropin nicht löst). Das Chloroform scheidet man ab, setzt der Flüssigkeit wiederum 75 Th. Chloroform, dann soviel Aetzkallilauge hinzu, bis alkalische Reaction hervortritt, und schüttelt wiederholt tüchtig um. Man lässt nun das mit Atropin beladene Chloroform absetzen, sondert es ab und überlässt es der freiwilligen Verdunstung. Das zurückbleibende Atropin wird schliesslich noch einmal in wasserfreiem Weingeist aufgelöst, mit Thierkohle geschüttelt und der Krystallisation überlassen. Die Ausbeute beträgt etwa 0,3 Proc. der getrockneten Wurzel.

Nach Wasilewsky wird das trockne kleingeschnittene Belladonnakraut 24 Stunden mit Salzsäure haltendem Wasser digerirt, dieser Auszug mit Chloroform ausgeschüttelt, dann alkalisch gemacht und nun wiederum mit Chloroform ausgeschüttelt. Die letztere chloroformige Lösung hinterlässt beim Abdunsten das Atropin. Trockne Belladonnablätter ergaben 0,056 Proc. Atropin.

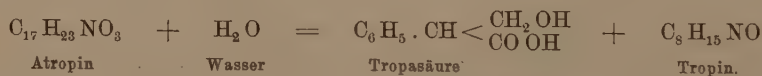
Das auf eine oder die andere Weise gesammelte Atropin sucht man in Krystalle zu verwandeln. Dies gelingt sehr schwer, so lange dem Atropin Wasser anhaftet. Es ist daher wesentlich, das trockne Atropin in der 7—8fachen Menge heissen, möglichst wasserfreien Weingeistes zu lösen und diese Lösung in flachen Gefässen an einem kaum

lauwarmen Orte unter Abschluss von Feuchtigkeit langsam abdunsten zu lassen. Unter diesen Umständen lässt sich das Atropin in glänzende, gut ausgebildete nadelförmige Krystalle überführen. Aus wasserfreiem Weingeist, wie man solchen im Handel findet, krystallisiert es nicht, der langsam eingetrocknete Rückstand bildet dann zerrieben ein krystallinisches, meist scheinbar amorphes Pulver.

Falls das nach der einen oder anderen angeführten Methode gewonnene Atropin hyoscyaminhaltig ist, so kann dasselbe nach einer der später angeführten Methoden, z. B. durch Stehenlassen in alkoholisch-alkalischer Lösung vollständig in Atropin übergeführt werden.

Das Atropinsulfat stellt man dadurch her, dass man in einer Schale aus Porzellan 1 Th. der verdünnten officinellen Schwefelsäure mit 2 Th. Weingeist mischt, etwas mehr als lauwarm macht und dann nach und nach soviel Atropin (1 Th.) unter Umrühren zusetzt, bis nach geschehener Auflösung die Flüssigkeit neutral oder kaum merklich alkalisch reagiert. Die Flüssigkeit wird nun im Wasserbade oder an einem circa 50° C. warmen Orte bis auf den dritten Theil des Volumens abgedampft und an einem lauwarmen Orte ausgetrocknet, denn es geht nur langsam aus dem amorphem in den krystallinischen Zustand über. Um es nun in die Form eines schön krystallinischen Pulvers zu bringen, löst man das gut ausgetrocknete Sulfat unter Erwärmen in circa der 20fachen Menge wasserfreiem Weingeist und überlässt die Lösung an einem kaum lauwarmen Orte der freiwilligen Abdunstung. Oder man löst das ausgetrocknete Atropinsulfat in einem Kölbchen in der 20fachen Menge möglichst wasserfreiem Weingeist unter Erwärmen auf höchstens 50° C., oder in soviel Weingeist, dass man eine concentrirte Lösung erlangt. Nachdem die Lösung auf ungefähr 35° C. erkaltet ist, gießt man sie unter sanftem Agitiren in ein 4faches Volumen Aether, welchen man durch Chlorcalcium völlig entwässert hat und der sich in einem becherförmigen Gefässe befindet. Nachdem man mit einer geringen Menge wasserfreiem Weingeist die in dem Kölbchen an der Wandung hängengebliebene Lösung aufgenommen und dem Aether zugesetzt hat, gießt man noch ebensoviel Aether dem Volum nach hinzu, als das Becherglas bereits Flüssigkeit enthält, rührt sauft um und stellt das Gefäss dicht bedeckt an einen kalten Ort. Nach Verlauf eines Tages setzt man auf einen Stehkolben einen Trichter, dessen Abflussöffnung mit einem Dütchen von Fließpapier locker geschlossen ist, und giebt in den Trichter den ätherhaltigen Krystallbrei aus dem Becherglase. Was vom Salze etwa an der Wandung des Becherglases hängen bleibt, lässt man sitzen und freiwillig abdunsten und trocken werden. Den nach dem Abfließen des Aethers in dem Trichter verbliebenen Krystallbrei wäscht man durch Aufgiessen von etwas wasserfreiem Aether ab und breitet ihn dann auf einem flachen Glasgefässe aus. Nach dem freiwilligen Abdunsten des Aethers verbleibt das Atropinsulfat als eine sehr weisse, aus sehr kleinen Krystallen bestehende Masse zurück. Zum Gelingen der Darstellung sind möglichst wasserfreier Weingeist und wasserfreier Aether nothwendig, und dann auch zur Bildung der Kryställchen eine Temperatur von weniger als 12° C. Im anderen Falle erhält man ein Sulfat, welches zu mehr als der Hälfte seiner Masse amorph ist.

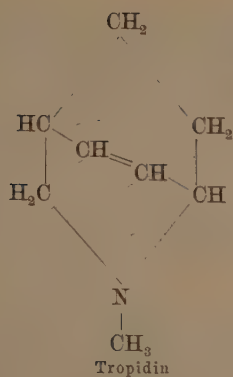
**Theoretisches.** Atropin ist nach der Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$  zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Barytwasser bei 58° C. zerfällt es unter Wasseraufnahme in Tropasäure,  $C_9H_{10}O_3$ , und Tropin,  $C_8H_{15}NO$ .



Behandelt man tropasäures Tropin mit verdünnter Salzsäure unter 100°, so wird Atropin zurückgebildet.

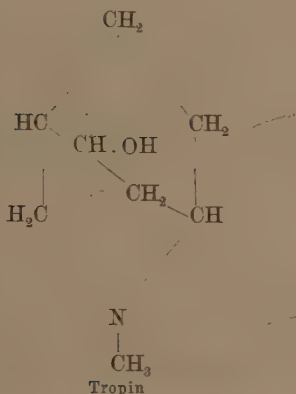
Aufklärung über die Konstitution des Tropins giebt die Tropicinformel von Merling (Berl. Ber. XXIV. 3108). Nach dieser ist das durch Wasserabspaltung aus Tropin entstehende Tropicidin (s. später) wie folgt aufzufassen:



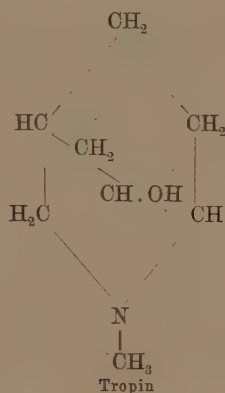


Hiernach scheint das Tropidin als eine Kombination von Tetrahydrobenzol mit Methylpiperidin

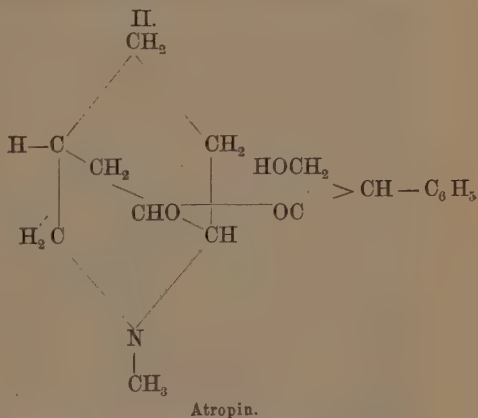
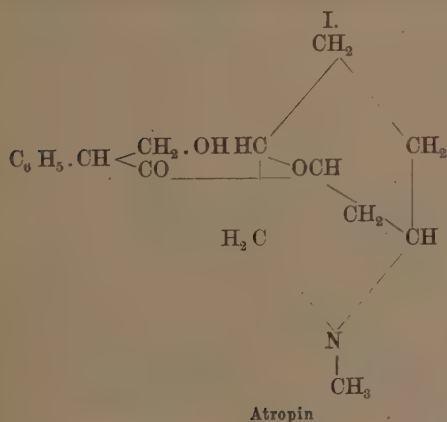
das Tropin ist alsdann:  
etweder I.



oder II.



und die Konstitutionsformel des Atropins demnach eine der beiden folgenden:



Die neueren Untersuchungen über die Natur der aus *Atropa Belladonna*, *Datura Stramonium*, *Hyoscyamus niger*, *Duboisia myoporoides* dargestellten Alkaloidgemenge, welche bis in die neueste Zeit meistens als solche in den Handel gebracht wurden, ergaben, dass in denselben 3 mydriatisch wirkende Alkaloide enthalten sind, von welchen den beiden ersten die Formel:  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  zukommt: Atropin, Hyoscyamin und Skopolamin (Hyoscin). Die beiden letzteren zerfallen wie das erstere durch Er-

hitzen mit Salzsäure in ein saures und ein basisches Spaltungsprodukt, und zwar liefert das Hyoscyamin die gleichen Spaltungsprodukte, wie Atropin, nämlich: Tropasäure und Tropin, das Skopolamin  $C_{17}H_{21}NO_4$  dagegen liefert als Spaltungsprodukte Atropasäure und Skopolin.

Dieses Verhalten des Hyoscyamins ermöglichte zuerst dessen Ueberführung in Atropin, indem man ersteres zunächst spaltete und aus den Spaltungsprodukten das letztere aufbaute.

Ein weit einfacherer Weg zur Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin wurde in dem Verhalten des ersteren, beim Erhitzen in gewissen Lösungen, oder beim Schmelzen desselben, oder beim Stehenlassen in einer alkoholischen Alkalilösung in das letztere überzugehen, entdeckt.

Man verfährt hierbei wie folgt:

1) Man erhitzt kleine Quantitäten der gereinigten freien Hyoscyaminbase in einem starkwandigen Glaskolben im Kochsalzbade während 5 Stunden auf  $109-110^{\circ}C$ . Die Base schmilzt zu einem klaren Sirup, welcher beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese Masse wird mit wenig Alkohol aufgenommen, letzterer verdunstet und der Rückstand mit Aether angerührt. Das in Aether unlösliche Alkaloid ist reines Atropin.

2) Man löst 10 Th. Hyoscyaminbase in 100 Th. Alkohol, fügt zu dieser Lösung 1 Th. Natronlauge und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach circa 2 Stunden ist das Polarisationsvermögen der Lösung = 0 geworden, d. h. das Hyoscyamin ist völlig in Atropin umgewandelt. Man isolirt das letztere durch Abdampfen des Alkohols bei möglichst niedriger Temperatur und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser.

Interessante Beziehungen zwischen Cocain und Atropin wurden neuerdings durch A. Einhorn festgestellt. Das aus Ecgonin, dem basischen Spaltungsprodukte des Cocains, durch Wasserabspaltung erhaltene Anhydroecgonin liefert beim Erhitzen auf  $280^{\circ}C$ . unter Kohlensäureabspaltung Tropidin:<sup>1)</sup>



Tropidin entsteht nun auch durch Wasserabspaltung aus Tropin beim Erhitzen desselben mit concentrirter Salzsäure und Essigsäure auf  $180^{\circ}$  und kann, wie Ladenburg zeigte (Ber. d. D. chem. Gesellsch. XXIII, 1780), durch Bromwasserstoffanlagerung und Behandeln mit Silberoxyd in Tropin wieder übergeführt werden.

Es ist somit durch dieses Ergebniss die Ueberführung von Cocain in Atropin ermöglicht.

Das Tropin ist physiologisch wenig wirksam, in hohem Grade sind dagegen wirksam die ätherartigen Verbindungen desselben mit der Tropasäure: Atropin und Hyoscyamin. Aetherificirt man das Tropin mit anderen aromatischen Säuren, so gelangt man zu einer Reihe von Tropinderivaten, welche Tropeine genannt wurden (Ladenburg). Diese Tropeine verhalten sich physiologisch dem Atropin analog. Die Unterschiede in ihrer Wirkung sind im wesentlichen quantitativer Art.

Es wurden dargestellt: das Paraoxybenzoyltropein,  $C_{15}H_{19}NO_3$ , das Orthoxybenzoyltropein (Salicyltropein),  $C_{15}H_{19}NO_3$ , das Benzoyltropein,  $C_{15}H_{19}NO_2$ , das Cinnamyltropein,  $C_{17}H_{21}NO_2$ , u. a. m.

Das Oxytoluyltropein oder Homatropin,  $C_{16}H_{21}NO_3$ , welches durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von mandelsaurem Tropin mit Salzsäure dargestellt wird, hat in der Augenheilkunde eine bestimmte Verwendung gefunden.

Von bemerkenswerthem theoretischen Interesse sind die neuerdings von A. Ladenburg und Ch. Hundt entdeckten optisch aktiven Atropine. Dieselben wurden in der Weise gewonnen, dass zunächst die Rechts- und Links-Tropasäure dargestellt wurden, aus welchen durch Aetherificirung mit Tropin das Rechts- und das Links-atropin erhalten werden konnten. Man erhält die beiden optisch aktiven Tropasäuren, indem man tropasaures Chinin fraktionirt krystallisirt, wodurch dasselbe in die entsprechenden Salze der rechts- und linksdrehenden Modifikation der Tropasäure zerlegt wird.

**Chemisches Verhalten des Atropins.** Das reine Atropin krystallisirt in schweren, spiessigen Nadeln vom Schmelzpunkt  $115,5^{\circ}$ . Es ist geruchlos, von widerlich bitterem, scharfem, anhaltendem Geschmack. Es ist löslich in 300 Th.

<sup>1)</sup> (A. Einhorn, Ber. d. D. chem. Gesellsch. XXIII, 1938).

kaltem, 60 Th. heissem Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist, Chloroform, Toluol, Amylalkohol, weniger leicht löslich in Aether, kaum löslich in Petroläther. Wenn man es über  $140^{\circ}$  C. erhitzt, so verflüchtigt es sich unter Aufblähen und Ausstossen eigentümlich riechender weisser Dämpfe. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich sublimiren, beim Kochen seiner wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein geringer Theil mit den Wasserdämpfen. Die Lösung des Atropins reagirt alkalisch. Es ist optisch inaktiv. Das Atropin ist eine einsäurige Base, seine Salze krystallisiren schwierig und sind meistens in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das gewöhnlich verwendete Salz ist das Sulfat ( $C_{17}H_{23}NO_3$ ) $_2$  $H_2SO_4$ , ausserdem findet das Valerianat  $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot C_5H_{10}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  eine beschränkte therapeutische Anwendung. Dieses Salz krystallisirt in Krusten und schmilzt bei  $32^{\circ}$  C.

Atropinsalzlösungen werden durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Mercurichlorid weiss, durch Platinchlorid gelblich weiss, durch Phosphormolybdänsäure gelb gefällt. Jodjodkaliumlösung giebt je nach der Konzentration einen gelblichen oder röthlich-braunen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Unter dem Mikroskope erblickt man dann bei 80 bis 100facher Vergrösserung rothbraune prismatische Nadeln, hie und da gelblich braune Blättchen. Pikrinsäurelösung erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen eine milchige Trübung, welche krystallinisch wird. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als sehr dünne glänzende Blättchen von wechselnder Grösse.

Charakteristisch für das Atropin ist sein salzsaures Golddoppelsalz  $C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Dasselbe entsteht als ölgiger Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallisirt. Es ist glanzlos und hat einen Schmelzpunkt von  $135$  bis  $137^{\circ}$ . Es schmilzt jedoch schon in siedendem Wasser.

Atropin wird nur aus reinen concentrirten Salzlösungen durch Aetzkalkali und die Alkali-Karbonate weiss gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels aber wieder gelöst. Aetzammon fällt die concentrirte Lösung nur unvollkommen, Ammonkarbonat und Alkalibikarbonat fällen sie nicht. Die Fällung durch Aetzkalkali ist milchig weiss, doch unter dem Mikroskope zeigt sich das ausgeschiedene Alkaloid aus klaren farblosen Kügelchen verschiedener Grösse, in kleineren und grösseren Gruppen verbunden, bestehend. Atropin löst sich in concentrirter Schwefelsäure langsam und ohne Färbung auf, und diese Lösung wird auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht verändert. 0,05 bis 0,06 g Atropin mit 3 bis 4 ccm einer 12 bis 15proc. Aetzkallilauge geschüttelt, bilden eine weiss trübe Flüssigkeit, in welcher bei sanfter Erwärmung die Atropinpartikel zu klaren ölähnlichen, ausgeprägt sphärischen Tropfen schmelzen, sich als solche an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln, beim Erkalten aber, ohne die Form zu ändern, weiss und undurchsichtig werden und zu Boden sinken. Endlich giebt eine verdünnte Atropinlösung mit Kaliumdichromatlösung innerhalb der ersten 5 Minuten keine Fällung oder Trübung.

Atropin liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Apoatropin  $C_{17}H_{21}NO_2$ .

Beim Erhitzen mit Barytwasser oder concentrirter Salzsäure zerfällt es zunächst in Tropin und Tropasäure  $C_9H_{10}O_3$ . Letztere geht durch Wasserabspaltung in Atropasäure und Isatropasäure  $C_9H_8O_2$  über. Beim Stehenlassen von Atropin mit rauchender Salzsäure in der Kälte oder beim Erwärmen mit Barytwasser auf  $58^{\circ}$  C. bilden sich Tropin und Tropasäure und nur sehr wenig Atropasäure.

Beim Erwärmen einer Lösung von Atropin in concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Orangen- oder Schleedornblüthen (*Prunus spinosa*). Dieser Geruch tritt besonders hervor, wenn man, sobald die Lösung anfängt braun zu werden und Dämpfe entwickelt, vorsichtig die gleiche Menge Wasser hinzufügt. (Gulielmo.)

Wenn man zu der heissen Mischung ein Körnchen einer oxydirenden Substanz, wie Kaliumdichromat, oder Ammoniummolybdänat hinzufügt, so entwickelt



sich ein Geruch, welcher mehr an Bittermandelöl, oder den der Spiraea Ulmaria erinnert (Pfeiffer und Herbst).

Tropft man in einer Schale Kaliumchromatlösung auf Atropin, so bilden sich beim Bewegen der Schale blaugrüne Streifen. Auf Zusatz von mehr Kaliumchromatlösung entsteht eine hellgrüne Flüssigkeit (D. Vitali).

Wenn man Atropin oder ein Atropinsalz mit etwas rauchender Salpetersäure übergiesst, dann auf dem Dampfbade eintrocknet und nach dem Erkalten einen Tropfen wasserfreier weingeistiger Aetzkalilauge hinzufliessen lässt, so erfolgt violette Färbung, welche bald in Roth übergeht (D. Vitali).

Mit dieser Reaktion will Vitali noch 0,000001 g Atropinsulfat nachweisen können. Es ist hierbei zu bemerken, dass Strychnin und Veratrin<sup>1)</sup> unter gleichen Verhältnissen ebenfalls eine schön rothe Farbe geben.

Wird Atropin mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Benzoësäure.

Die wichtigste Reaktion für das Atropin (und Hyoscyamin) bleibt immer dessen Eigenschaft, die Pupille zu erweitern. Bei einem etwaigen Versuche atropinisire man das eine Auge einer Katze und vergleiche dann beide Pupillen; Kaninchen eignen sich zum Anstellen dieser Reaktion nicht.

**Hyoscyamin und Scopolamin (Hyoscine?).** Die beiden, dem Atropin so nahe stehenden Isomeren unterscheiden sich von demselben in folgenden Punkten:

Das Hyoscyamin hat einen Schmelzpunkt von 108,5° C. (Atropin 115,5), derjenige des krystallisirten Scopolamins liegt bei 59°.

Das Hyoscyamin lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Für die Lösung in absolutem Alkohol ist  $[\alpha]_D = -20,97$  (Atropin ist inaktiv). Das Hyoscyamingoldsalz entsteht als öliges Niederschlag, welcher rasch erstarrt; dasselbe schmilzt nicht in kochendem Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in goldglänzenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt 160° C. (Atropingold ist glanzlos, schmilzt in kochendem Wasser, Schmelzpunkt 135—137°).

Das Scopolamingoldsalz bildet breite, gelbe glänzende Nadeln, welche bei 212—214° schmelzen. Es ist in Wasser schwerer löslich wie das Hyoscyamingold. s. *Scopolaminum*.

Das Hyoscyaminpikrat, welches in nicht zu verdünnten Hyoscyaminsalzlösungen mit Pikrinsäurelösung als krystallinischer Niederschlag entsteht, erscheint nach einiger Zeit unter dem Mikroskop bei 80facher Vergrösserung in rektangulären Krystallplättchen (das Atropinpikrat in sehr dünnen glänzenden Blättchen).

**Eigenschaften des Atropinsulfats.** Das Atropinsulfat ist ein weisses, aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver, gewöhnlich kommt es in mattweissen, krystallinischen Massen in den Handel. Es giebt mit gleichviel Wasser oder 3 Th. 90procentigem Weingeist oder 30 Th. absolutem Weingeist klare, farblose, neutrale Lösungen. In Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol ist es fast unlöslich. Die Lösungen besitzen sehr bitteren, widerlichen, Uebelkeit erregenden Geschmack. Eine 10procentige Lösung, mit destillirtem Wasser bereitet, ist in dichtgeschlossenen Gefäss und vor Licht geschützt, unveränderlich. Es schmilzt gegen 183° C. Das Hyoscyaminsulfat schmilzt bei 206° C. Erhitzt, schmilzt das Atropinsulfat zuerst, verkohlt unter theilweiser Verflüchtigung und verbrennt schliesslich ohne Rückstand. Seine wässrige Lösung (1:60) wird durch Aetzammon nicht getrübt. In konc. Schwefelsäure ist es ohne Färbung löslich. Die Lösung wird erst nach längerem Stehen gefärbt. Wird ein Tropfen einer wässrigen Lösung auf ein Objektglas gegeben und in der Wärme eintrocknet, so erblickt man nach einigen Stunden bei 60 bis 80facher Vergrösserung unter dem Mikroskop Bündel von radial angeordneten prismatischen Nadeln.

Das im Handel vorkommende Atropinsulfat bestand bis vor wenigen Jahren vorwiegend aus wechselnden Gemengen der Sulfate von Atropin, Hyoscyamin und anderen Alkaloiden, welche theils in der zur Darstellung des Atropins benutzten Droge vorgebildet enthalten waren, oder während der Fabrikation durch

<sup>1)</sup> E. Beckmann, Arch. Pharm. 1885. 482.

Zersetzungen entstanden. Heutzutage, nachdem die Beziehungen des Hyoscyamins zum Atropin und die Eigenschaften des ersteren völlig aufgeklärt sind, dürfte es nicht schwer fallen, ein vollständig reines, hyoscyaminfreies Atropinsulfat zu beschaffen.

**Prüfung.** Das Arzneibuch verlangt:

1) Völlige Flüchtigkeit. Man giebt eine kleine Menge des Salzes, etwa 0,02 g, auf ein Platinblech und erhitzt auf der Weingeistflamme oder der Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Das Salz schmilzt zunächst, schäumt, wird braun und giebt hierauf eine Kohle, welche nach kurzer Zeit völlig verbrennt. Es darf an dem Bleche keine Spur eines Rückstandes bleiben. (Ein Rückstand deutet auf anorganische Beimengungen).

2) Man giebt 0,02 g des Sulfats in einen Reagircylinder, übergiesst es mit 2,5 bis 3 ccm farbloser reiner conc. Schwefelsäure und bewirkt unter Agitiren die Lösung. Diese muss klar und farblos sein und bleiben, wenn man 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,153 langsam zusetzt, um Erwärmung zu vermeiden. (Bei einer Verfälschung mit Zucker und anderen organischen Substanzen tritt Gelb- oder Braunfärbung ein. Salicin giebt Rothfärbung.)

3) Man bereitet eine Lösung von 0,10 g Atropinsulfat in 6 ccm Wasser. Von dieser Lösung versetze man 2 ccm mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit. Die Flüssigkeit muss während und nach der Mischung klar und farblos bleiben. (Bei Gegenwart von Belladonnin entsteht eine Trübung).

4) Von der sub 3 erlangten Atropinsulfatlösung werden 3 ccm mit 1 ccm Aetzkalkalauge versetzt. Man erhält eine milchweisse Flüssigkeit, von welcher ein Tropfen auf einem Objektglase unter dem Mikroskop (50 bis 100fache Vergrößerung) klare, farblose, verschieden grosse, in grösseren oder kleineren Gruppen zusammenhängende Kügelchen erkennen lässt. (Identitätsreaktion.)

5) Von der sub 3 bereiteten Lösung verdünne man 1 ccm auf 17 ccm mit destillirtem Wasser. Von der so erhaltenen Verdünnung (von ca. 1:1000) muss ein Tropfen, auf die Zunge gebracht, bitter und kratzend schmecken. Ein Tropfen in den Augwinkel einer Katze eingetragen, muss noch erkennbare Mydriasis bewirken. (Identitätsreaktion.)

6) Bei der event. Bestimmung des Schmelzpunktes muss Rücksicht auf die Eigenschaft des Atropinsulfats genommen werden, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen, wodurch der Schmelzpunkt des Salzes herabgedrückt wird. Das zur Schmelzpunktbestimmung benützte Präparat muss daher zuvor sorgfältig getrocknet werden. Das Präparat schmelze bei 183° C. (Ein höherer Schmelzpunkt lässt auf eine Beimengung von Hyoscyaminsulfat schliessen, welches bei 206° schmilzt, ein niedrigerer auf andere Alkaloidsulfate aus der Belladonna (z. B. Belladonninsulfat) oder Zersetzungsprodukte (Tropinsulfat) oder harzige Verunreinigungen.)

7) Um zu ermitteln, ob das untersuchte Präparat aus einem Atropin vom Schmelzpunkt 115,5° C. dargestellt wurde, nimmt man 0,1 g des Salzes, löst es in 6 ccm destill. Wasser, übersättigt die Lösung mit Kaliumkarbonat, schüttelt sie in einem kleinen Scheidetrichter mit 6 ccm Aether aus, lässt nach der Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten die untere, wässrige ab, trocknet die Aetherlösung durch Schütteln mit etwas trockener Pottasche, dampft die filtrirte Aetherlösung in einem kleinen Schälchen ab und trocknet den Rückstand bei 100°. Die so dargestellte freie Base muss bei 115,5° C. schmelzen.

**Aufbewahrung.** Atropinsulfat gehört zu den direkten Giften und zu denjenigen Substanzen, welche in abgeschlossenen Räumen aufbewahrt werden müssen. Da dieses Präparat durch Feuchtigkeit und die Luft zersetzt wird, so muss es in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt werden.

**Wirkung und Dosirung.** Atropin wirkt auf das centrale Nervensystem und wird daher zur Beseitigung von Lähmungszuständen des Gehirns, welche beispielsweise bei Krämpfen, Morphinvergiftungen u. a. m. vorkommen, verwendet. Seine Haupt-

anwendung verdankt es der Eigenschaft, die Endigungen des Nervus oculomotorius zu lähmen, wodurch es Pupillenerweiterung hervorruft und die Accommodation aufhebt. Es ist durch diese Eigenschaft zu einem der wichtigsten Hilfsmittel der Augenheilkunde geworden. Man atropinisirt das Auge zu diagnostischen Zwecken, aber auch, um entzündliche Zustände der Iris durch Verdrängung von Blut aus den Gefässen zu verbessern. Man giebt es innerlich zu 0,0005 bis 0,001 g 2 bis 3mal täglich gegen die Nachtschweisse der Phthisiker. Die grösste Einzelgabe, welche nach dem Arzneibuche ohne beigesetztes Ausrufungszeichen vom Arzt verschrieben werden darf, beträgt 0,001, die grösste Tagesgabe 0,003 g. Zu subkutanen Injektionen (bei Neuralgien, Krämpfen) beträgt die Dosis 0,0003 bis 0,001 g. Die letale Dosis ist 0,05 bis 0,20 g. Die von Gräfe'schen Augentropfen sind eine Lösung von 0,05 g in 10,0 g destill. Wasser. Ein Tropfen auf die Conjunctiva gebracht, bewirkt eine viele Stunden anhaltende Erweiterung der Pupille. In Salben ist gewöhnlich das Verhältniss von 0,1 g Atropinsulfat (mit einigen [5] Tropfen Weingeist verrieben) zu 10,0 g Fett gebräuchlich. Da durch die Augentropfen in Folge von Verwechslung häufig Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange vorgekommen sind, so haben einige Regierungen in Deutschland vorgeschrieben, die Signatur oder das Gefäss noch besonders mit der Bezeichnung „Gift“ und den üblichen drei Kreuzen zu versehen.

Der freihändige Verkauf von Atropin und dessen Salzen in Drogenhandlungen und Apotheken ist verboten. Aerztliche Verordnungen von Atropin und dessen Salzen dürfen ohne neues Rezept wiederholt werden, wenn die Einzelgabe des Atropins bez. Atropinsalzes 0,0005 g oder die Gesamtmenge des verordneten Atropins bez. Atropinsalzes 0,001 g nicht übersteigt.

Atropinpapier, *Charta atropinata*, *Paper impregnated with atropia* Streatfield, enthält im Quadratcentimeter 0,001 g Atropinsulfat und besteht im Uebrigen aus einem sehr zarten Fliesspapier.

## Auro-Natrium chloratum.

Natrium-Goldchlorid. Natrium-Aurichlorid. Chlorgoldnatrium. Offizinelles Goldsalz. Gozzi'sches Goldsalz. Aurum chloratum s. muriaticum natronatum. Aurum sesquichloratum natronatum. Auri et Sodii Chloridum. Chlorure d'or et de sodium. Chloroaurate de sodium. Muriate d'or et de soude. Chlorid of gold and sodium.

13 Th. reines Gold werden unter gelindem Erwärmen gelöst in einer Mischung aus 16 Th. Salpetersäure und 48 Th. Salzsäure. Die Lösung wird mit 40 Th. Wasser verdünnt, und werden darin 20 Th. reines, ausgetrocknetes Natriumchlorid aufgelöst. Die klare Flüssigkeit wird im Wasserbade unter Umrühren zur Trockne gebracht.

Natriumgoldchlorid ist ein goldgelbes Pulver, welches in 2 Theilen Wasser vollständig, in Weingeist aber nur zum Theil löslich ist. Beim Glühen wird es unter Abscheidung von Gold zersetzt.

Es darf bei Annäherung eines mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstabes keine Nebel geben. 100 Theile, im bedeckten Porzellantiegel langsam zum Glühen erhitzt, müssen nach dem Auslaugen des Rückstandes mit Wasser mindestens 30 Th. Gold hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

**Geschichtliches.** Das Gold, wegen seiner Unveränderlichkeit schon in der frühesten Zeit hoch geschätzt, stand in dem Ansehen, auch den menschlichen Körper unzerstörbar



zu machen, falls es gelänge, es in denselben einzuführen. Daher war die Aufsuchung der Darstellung eines *Aurum potabile* eine Hauptaufgabe der Alchimisten. Im 8. Jahrhundert kannte man schon die Auflösung des Goldes in Königswasser. Das *Aurum potabile* der späteren Zeit war eine Lösung von Goldchlorid in Aether. Paracelsus verband Goldchlorid mit Quecksilberchlorid und rühmte diese Mischung als eine Universal-arznei. Lecoq, Arzt in Paris, empfahl 1540 eine gleiche Mischung als spezifisches Mittel gegen die damals herrschende Syphilis. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts kam das Goldchlorid als Arzneimittel ganz in Vergessenheit, an seiner Stelle figurirte *Aurum fulminans* (Dispensat. Brandenburgicum) gegen Katarrhe, Durchfall, Krämpfe etc. Eine Vorschrift zur Darstellung rührte von Kunkel her (Laborat. chym. Part. III. cap. 13. p. 276). Im Jahre 1810 wurde das Goldchlorid von einem französischen Arzte mit Namen Chrestien wiederum als Antisyphiliticum empfohlen. Andere französische Aerzte folgten dieser Empfehlung, benutzten es auch als Mittel gegen Drüsenverhärtungen, Zungenkrebs etc., aber wie es scheint, ohne befriedigendes Resultat. Unter Figuier's und Chrestien'schem Salze versteht man in Frankreich das Natrium-Aurichlorid ( $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ), unter Gozzi's Salz das mit Natriumchlorid vermischte.

Es sei ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, dass der Chemiker unter Natrium-goldchlorid die Verbindung  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  versteht, während das Arzneibuch unter dem gleichen Namen eine Mischung aus etwa 3 Th. dieser Verbindung mit 2 Th. Kochsalz aufgenommen hat.

**Darstellung.** Die Vorschrift des Arzneibuches setzt die Anwendung von reinem Golde voraus, wie solches z. B. von der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt zu beziehen ist. Unter diesen Umständen ist der Vorschrift des Arzneibuches kaum etwas hinzuzufügen.

Mit Vortheil kann man bei der Darstellung auch ausgehen von solchen Goldmünzen, welche aus fast reinem Golde bestehen und nur einen geringen Zusatz von Silber enthalten, wie z. B. die Kremnitzer und alten Holländischen Dukaten. Geht man dagegen von Bruchgold aus, welches als Verunreinigungen Kupfer, Silber und Blei enthält, so ist man gezwungen, aus diesen zunächst reines Gold darzustellen und dieses weiter zu verarbeiten.

Wenn man nun nicht reines Gold zur Hand hat, wohl aber irgend ein mit Silber legirtes Gold, wie die oben erwähnten Dukaten, so muss man, um den Natriumchloridzusatz genau zu bestimmen, trocknes Aurichlorid darstellen. Der letztere Fall wird wohl der häufigere sein. Von dieser Voraussetzung ausgehend, sei folgende Vorschrift gegeben:

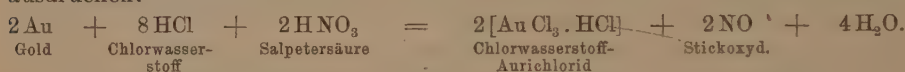
In einen gläsernen Kolben giebt man vorsichtig den zusammengebogenen, event. etwas flach geschlagenen Dukaten oder das mit Silber legirte Gold und übergiesst es mit einer  $4\frac{1}{2}$ -fachen Menge Königswasser (*Acidum chloro-nitrosum*), oder einer Mischung aus 48 Th. reiner Salzsäure (1,124 spez. Gewicht) und 16 Th. reiner Salpetersäure (1,153 spez. Gewicht). Man setzt auf den Kolben ein kleines Glasrichterchen und stellt das Ganze an einem lauwarmen Orte bei Seite. Schalen sind hier weniger gut angebracht, weil stets etwas von der Lösung über den Rand hinwegspritzt. Mehr als laue Wärme im Anfange würde nur eine unnöthige Entwicklung von Chlor zur Folge haben. Gegen das Ende der Operation unterstützt man die Auflösung des letzten Goldrestes durch stärkeres Erwärmen und setzt, wenn es nöthig sein sollte, noch etwas Königswasser hinzu. Die gelbe Lösung giesst man in eine Porzellanschale und bringt sie im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz, um sie von überschüssiger Salzsäure und Stickstoffoxyden möglichst zu befreien. Erkalte, stellt die Salzmasse eine Verbindung von Aurichlorid mit Salzsäure dar, vermischt mit Silberchlorid. Sie wird in kaltem destillirtem Wasser gelöst, behufs Absonderung des Silberchlorids durch ein kleines, tarirtes, vorher mit Wasser genässtes Filter gegossen und das Filter mit Hülfe einer Spritzflasche mit Wasser völlig ausgewaschen. Das Filter mit dem Silberchlorid wird getrocknet und das Gewicht des letzteren bestimmt. Sein Gewicht, mit 0,7526 multiplicirt, ergiebt die mit dem Golde in den Goldmünzen legirt gewesene Silbermenge, welche in Abzug zu bringen ist. Da auf 13 Th. reinen Goldes 20 Th. trockenes Natriumchlorid zu nehmen sind, so erfährt man die Menge des letzteren durch Multiplikation der Goldmenge mit 1,539. Die vom Arzneibuche vorgeschriebene Wassermenge beträgt das Doppelte der Natriumchloridmenge.

Das Filtrat enthält das Gold als saures Aurichlorid oder Chlorwasserstoff-Aurichlorid,  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , dessen Molekulargewicht etwas mehr als doppelt so gross ist, als

dasjenige des darin vorhandenen Goldes. Hiernach lässt sich also auch der nöthige Wasserzusatz neben dem Natriumchloridzusatz leicht berechnen. 13 Th. Gold geben circa 27 Th. Chlorwasserstoff-Aurichlorid  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Wenn das Natriumchlorid durch Umkrystallisiren gereinigt war, so erfordert es keine Filtration. Sind sichtbare Staubtheile vorhanden, so filtrirt man die Lösung (Gold- und Natriumchloridlösung) durch ein Bäschchen lockerer Glaswolle und bringt sie dann unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne. Das Abdampfen und Eintrocknen der Lösung hat im Wasserbade zu geschehen, weil bei einer Temperatur über  $120^\circ \text{C}$ ., die sich beim Gebrauch der freien Flamme kaum vermeiden lässt, Chlor entweicht und das Salz zum Theil in Aurochlorid übergeht. Das gehörige Austrocknen im Wasserbade erfordert zwar einige Stunden längere Zeit, doch sichert es auch die Güte des Präparats. Sobald die Lösung bis zur dünnen Sirupskonsistenz eingengt ist, rührt man mit einem Glasstabe fortwährend um, um die Abscheidung von grösseren Kochsalzkrystallen zu verhüten. Während dieser Operation hat man besonders Staub fernzuhalten. Organische Substanzen (Staub) wirken gegen Goldsalze ebenso reduzierend wie gegen Silbersalze. Da das Natriumaurichlorid etwas hygroskopisch ist, wird es, völlig ausgetrocknet, noch warm mit einem erwärmten Pistill zerrieben und alsbald in kleine Fläschchen abgefüllt, welche man gut verkorkt und paraffinirt.

Die Auflösung des Goldes beruht darauf, dass sich beim Zusammenwirken von Salzsäure mit Salpetersäure freies Chlor und Chlorverbindungen von Stickstoffoxyden bilden, welche wie Chlor auf Gold einwirken, d. h. dasselbe auflösen. Der endgültige Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



In Lösung befindet sich zunächst die Verbindung von Aurichlorid mit Salzsäure, d. i. Chlorwasserstoff-Aurichlorid  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Bringt man zu derselben Natriumchlorid, so verdrängt das letztere die Salzsäure unter Bildung von Aurichlorid-Natriumchlorid,  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches ein sehr viel beständigeres Salz, d. h. weniger hygroskopisch ist, als das reine Aurichlorid oder das Chlorwasserstoff-Aurichlorid.

Der Natriumchloridzusatz, welchen das Arzneibuch vorschreibt, ist höher bemessen, als zur Bildung jener Verbindung nothwendig sein würde. Das Natriumchlorid ist hier gleichsam Verdünnungsmittel.

Die Darstellung des Präparates im pharmaceutischen Laboratorium empfiehlt sich nur zu Uebungszwecken.

**Eigenschaften.** Das lufttrockne, nach der Vorschrift des Arzneibuches dargestellte Salz besteht aus 61–62 Proc. Natrium-Aurichlorid, 35–37 Proc. Natriumchlorid und 2–4 Proc. Wasser. Auch sind häufig kleine Mengen (bis zu 1 Proc.) Chlorwasserstoff-Aurichlorid anwesend. Der Goldgehalt beträgt 30–30,8 Proc. Das Präparat ist also nicht eine chemische Verbindung wie das krystallisirte Natriumaurichlorid (*Sal Auri Fiquieri*,  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches 49,5 Proc. Gold enthält, entsprechend 76,25 Aurichlorid), sondern es ist ein Gemisch aus rund 61–62 Proc. Natrium-Aurichlorid und 38–39 Proc. Natriumchlorid.

Das officinelle Salz bildet ein goldgelbes, trocknes, krystallinisches Pulver von unangenehmem, metallischen, scharfen, styptischen Salzgeschmacke. Es ist, falls reines Natriumchlorid verwendet wurde, kaum hygroskopisch. Es ist löslich in 2 Th. Wasser, nur zum Theil löslich in Weingeist, welcher nur das Natrium-Aurichlorid löst, das Natriumchlorid ungelöst lässt. Wenig löslich ist es in Aether. Die Lösungen sind von saurer Reaktion. Obgleich das krystallisirte Natrium-Aurichlorid durch Tageslicht kaum zersetzt wird, so ist das Präparat des Arzneibuches, wenn es durch Erhitzen eines Theiles des Krystallwassers beraubt ist, gegen Licht nicht indifferent und erleidet mit der Zeit und nach dem Grade des einwirkenden Lichtes eine geringe Reduktion. Wenn das Präparat auch nicht hygroskopisch ist, vorausgesetzt, dass es mit reinem Natriumchlorid bereitet wurde, so nimmt es doch an der Luft 5–6 Proc.

Feuchtigkeit auf, ohne feucht zu erscheinen. In Folge dieses Umstandes geht der Goldgehalt zurück.

Zu den Identitätsreaktionen gehört, dass aus der wässerigen Lösung Ferrosulfat oder Ferrochlorid metallisches Gold abscheiden. Oxalsäure bewirkt dieselbe Abscheidung, jedoch erst beim Erhitzen, indem zunächst Blaufärbung der Lösung und dann Abscheidung des rothbraunen Goldmetalles stattfindet.

Die wässerige Lösung färbt die Zeugfaser, Papier, die Haut roth, besonders unter Einwirkung des Sonnenlichtes. Stannichlorid enthaltende Stannochloridlösung erzeugt in der Goldlösung, selbst bei 100 000facher Verdünnung, eine rothe bis rothbraune Trübung (Cassius'scher Goldpurpur). Kaliumferrocyanid färbt die Goldlösung smaragdgrün.

Ein Tropfen der Lösung, auf Stanniol gesetzt, verwandelt sich sofort in eine schwarze oder braunschwarze Flüssigkeit.

**Aufbewahrung.** Das Goldsalz findet seinen Platz in der Reihe der stark wirkenden Arzneistoffe in dicht geschlossenem Glase und vor Tageslicht geschützt.

**Prüfung.** Das Arzneibuch fordert, dass das Natrium-Aurichlorid möglichst frei von Chlorwasserstoff-Aurichlorid sei, dass also die Austrocknung des Salzes nicht zu früh abgebrochen wurde, denn dieses Chlorwasserstoff-Aurichlorid dunstet bei gewöhnlicher Temperatur (15–18° C.), besonders bei Gegenwart von Natriumchlorid, stets Spuren Chlorwasserstoff ab, welche ihm anhaften, bis Luft oder Wärme sie beseitigen. Der Oeffnung des geschüttelten und dann geöffneten Standfläschchens nähert man einen Glasstab, welcher mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtet ist. Es dürfen sich keine Salmiaknebel sichtbar machen.

Das Goldsalz muss ein trocknes Pulver darstellen, wenn man dasselbe auf den Goldgehalt prüfen will, im anderen Falle ist zuvor eine Trocknung nothwendig. 0,5 g des trocknen Salzes wird in einem bedeckten Porzellantiegelchen geglüht und der Rückstand durch Auswaschen (durch wiederholtes Aufgießen von warmem Wasser, Absetzenlassen und Dekanthiren) vom anhängenden Natriumchlorid befreit. Es müssen mindestens 0,15 g trocknes Goldmetall hinterbleiben. 13 Th. Gold erfordern zur Bildung des Doppelsalzes



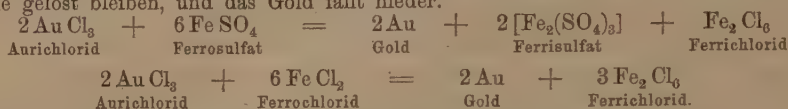
und das Gewicht des aus 13 Th. Gold gebildeten Doppelsalzes ist = 26,26 Th. — Das Arzneibuch aber lässt an Stelle von 3,88 Th. Natriumchlorid 20 Th. NaCl zusetzen. Mithin beträgt die Ausbeute an dem Präparat des Arzneibuches aus 13 Th. Gold =  $26,26 + (20 - 3,88) = 42,38$  Th. In diesen sind 26,26 Th. der chemischen Verbindung  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  mit 16,12 Th. NaCl gemischt vorhanden, oder in Procenten: Das trockne Präparat des Arzneibuches enthält 61,9 Proc.  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (mit 30,6 Proc. Au) und 38,1 Proc. NaCl. Würde das Goldsalz Feuchtigkeit enthalten, so würde 1 g weniger als 0,3 g Gold ausgehen. Es ist daher nöthig, das vorrätige Goldsalz, welches immer etwas Feuchtigkeit aufgenommen haben wird, vor der Prüfung durch gelindes Erwärmen zu trocknen, erst hierauf 0,5 g abzuwägen und den Goldgehalt zu bestimmen.

Das zu Schmucksachen etc. verarbeitete Gold ist niemals rein, weil es in diesem Zustande zu weich und der Abnutzung zu sehr unterworfen ist. Man legirt es daher für diese Zwecke in verschiedenen Verhältnissen mit Silber oder Kupfer oder mit diesen beiden Metallen zugleich.

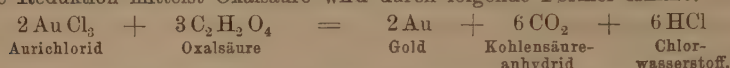
Für pharmaceutische Präparate ist das Gold der Dukaten, welches mit durchschnittlich 1 Proc. Silber legirt ist, hinreichend rein. Das Silber wird bei seiner Auflösung als Chlorsilber abgeschieden. Zur Verwerthung von Bruchgold, das gewöhnlich eine Legirung des Goldes mit verschiedenen Mengen Silber und Kupfer ist, stellt man Gold auf folgende Weise rein dar: Nachdem das Gold, 1 Th., wenn nöthig, äusserlich mit Sodalösung gereinigt ist, übergiesst man es in einem Kolben mit der 4fachen Menge Königswasser und löst in der Weise, wie oben unter Auro-Natrium chloratum angegeben ist, auf. Die Lösung wird bis zur Sirupkonsistenz abgedampft, der Rück-



stand in der 30fachen Menge destillirtem Wasser gelöst, filtrirt (um gegenwärtiges Chlorsilber abzusondern) und nun mit etwas Natriumsulfatlösung versetzt. Ist nämlich (von Löthungsstellen herrührend) Blei gegenwärtig, so muss dieses erst als Bleisulfat gefällt und durch Filtration beseitigt werden. Die klare Goldlösung wird nun mit einer filtrirten Lösung von 8 Th. krystallisirtem Ferrosulfat in 40 bis 50 Th. Wasser und 1 Th. reiner Chlorwasserstoffsäure gemischt. Das Gold fällt als Metall in Gestalt eines braunen Pulvers nieder. Das Ferrosulfat ( $\text{FeSO}_4$ ) entzieht nämlich dem Goldchlorid ( $\text{AuCl}_3$ ) alles Chlor, verwandelt sich in Ferrisulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  und in Ferrichlorid ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ), welche gelöst bleiben, und das Gold fällt nieder.



Die Reduktion mittelst Oxalsäure wird durch folgende Formel erklärt:



Durch das Entweichen der Kohlensäure entsteht während der Reduktion Aufschäumen. Das rothe Goldpräcipitat wird erst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

**Wirkung und Anwendung.** Das Präparat des Arzneibuches wirkt, äusserlich angewendet, schwach ätzend, färbt die Haut violett und schliesslich schwarz. Ob dasselbe, innerlich gereicht, die ihm zugeschriebene Wirkung auf den Geschlechtstrieb, auf Menstruation und Diuresis hat, ist nicht sicher erwiesen. Ein längerer Gebrauch führt Speichelfluss herbei. Man giebt es innerlich in Dosen von 0,003 bis 0,006 bis 0,05 g in Pillen oder Lösung bei Syphilis, Krebs, Rheumatismus, Scrophulosis, Veitstanz, Phthisis, ohne nachweisbaren Nutzen, äusserlich zu Einreibungen in Zunge und Zahnfleisch bei Syphilis (mit Talcum oder Bolus gemischt!).

Die Pillenform ist wegen der leichten Reduzirbarkeit des Goldes nicht zu empfehlen; Lösungen sind in vor Licht geschützten Gläsern abzugeben.

*Auro-Natrium chloratum* wird auch dann abgegeben, wenn der Arzt *Aurum chloratum* oder *Aurum muriaticum* verordnet.

Arztliche Verordnungen von Natriumgoldchlorid dürfen ohne neues Recept wiederholt werden, wenn die Einzelgabe des Natriumgoldchlorids nicht mehr als 0,025 g oder die Gesamtmenge des verordneten Präparates nicht mehr als 0,05 g beträgt.

Für technische Zwecke wird das Präparat bisweilen in den Apotheken verlangt: für photographische Zwecke (das Tönen der Bilder durch Chlorgold beruht darauf, dass sich eine höchst feine, bräunliche Goldschicht auf die Bilder niederschlägt), ferner zur galvanischen Vergoldung, z. B. zum Vergolden der Nadelöhre.

## Balsamum Copaivae.

**Copaivabalsam.** Oléo-résine ou baume de Copahu. Balsam of Copaiba.

Der Harzsaft südamerikanischer Copaiifera-Arten, vorzüglich der *Copaiifera officinalis* und der *C. guianensis*. Klare, gelbbraunliche, gar nicht oder nur schwach fluorescirende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruche und anhaltend scharfem und bitterlichem Geschmacke.

Man wähle die dickflüssigeren Sorten von 0,96 bis 0,99 spez. Gewichte, welche, im Wasserbade abgedampft, hellbraunes, nach dem Erkalten klares und sprödes Harz zurücklassen.

Man verdünne 1 Theil Copaivabalsam mit 20 Theilen Schwefel-

kohlenstoff und schüttelte diese Lösung mit einigen Tropfen eines abgekühlten Gemisches von gleichen Theilen Schwefelsäure und Salpetersäure; dabei darf sich eine rothe oder violette Färbung nicht einstellen. — Mischt man 1 Theil Copaivabalsam mit 10 Theilen Ammoniakflüssigkeit, so entsteht eine mehr oder minder trübe, schäumende Flüssigkeit, die auch nach eintägigem Stehen weder gelatiniren, noch eine gallertartige Ausscheidung geben darf.

Befreit man Copaivabalsam durch Erwärmen im Wasserbade vom ätherischen Oele und löst 1 Theil des zurückbleibenden zerriebenen Harzes in 5 Th. Ammoniakflüssigkeit, so darf die trübe Lösung selbst nach eintägigem Stehen nicht gelatiniren.

**Geschichtliches.** In einem Bericht des Petrus Martyr an Leo X. (Anfang des 15. Jahrhunderts) wird ein auf einer amerikanischen Insel (Trinidad?) wachsender harzliefernder Baum „copei“ erwähnt, von dem es indessen zweifelhaft bleibt, ob darunter eine *Copaifera* zu verstehen ist. Um 1600 erwähnt ein portugiesischer Mönch einen grossen Baum „cupayba“, dessen durch Einschnitte in den Stamm erhaltenes klares Oel als Heilmittel benutzt werde. 1636 findet sich in der Amsterdamer Pharmakopoe „Balsamum copaeyvae“ aufgeführt.

**Abstammung.** Der Copaivabalsam stammt von verschiedenen, in Südamerika heimischen Arten der Gattung *Copaifera* L. (*Copaiba* Mill.), Familie der Caesalpiniaceae: *Copaifera officinalis* L. (*Copaifera* Jacquin Desf.) (Fig. 81) in ganz Guyana, in den Küstenländern von Venezuela und Columbien bis Panama, auf Trinidad; *Copaifera guianensis* Desfontaines (wahrscheinlich *Copaifera bijuga* Hayne), anscheinend im ganzen östlichen Theile des äquatorialen Südamerika; *Copaifera coriacea* Martius (*Copaifera cordifolia* Hayne) in den brasilianischen Provinzen Bahia und Piahy; *Copaifera Langsdorffii* Desf. (*Copaifera nitida* Hayne) in den brasilianischen Provinzen S. Paolo, Minas Geraes, Goyaz, Matto Grosso, Bahia, Ceara. Ferner liefern noch in Brasilien Balsam: *Copaifera confertiflora*, *oblongifolia* Mart. und *rigida* Benth.

Die *Copaifera*-Arten sind selten buschig, meist stattliche Bäume, bis 30 m und darüber hoch, mit reich belaubter Krone, gefiederten Blättern, schönen weissen, vielblüthigen Rispen und einsamiger Hülse. — Der Balsam findet sich in bis zu 2 cm weiten Gängen, die im Holz und in den äusseren Partien des Markes befindlich, den ganzen Stamm durchziehen. Nach den Untersuchungen von Guignard und Tschirch sind diese Gänge ursprünglich schizogen, und erweitern sich, wahrscheinlich durch den Druck, den das massenhaft erzeugte Sekret auf die Umgebung ausübt, wobei vielleicht in geringerem Maasse eine Auflösung der umgebenden Zellhäute stattfindet, als man bisher annahm. Die Balsamgänge entstehen sehr frühzeitig, sie sind in dreijährigen Zweigen bereits in mehreren concentrischen Kreisen vorhanden.

Die **Gewinnung** geht in der Weise vor sich, dass der Sammler in etwa 60 cm Höhe über dem Boden ein Loch in den Baum bis in das Kernholz hinein haut, in dieses Loch eine Rinne steckt und vermittelt derselben den sehr reichlich aufliessenden Balsam in ein darunter gesetztes Gefäss leitet. Die Ausbeute ist eine sehr bedeutende, sie kann aus einem Baume bis 48 Liter betragen. Nicht selten sind die Bäume so mit Balsam erfüllt, dass sie platzen und denselben nach aussen ergiessen.

**Handelswaare.** Aus den verschiedenen Gewinnungsdistrikten wird der Balsam entsprechenden Hafenplätzen zugeführt, von denen aus er exportirt wird und deren Namen die verschiedenen Sorten im Handel führen, so Para (Brasilien), Demerara (Guyana), Maturin, Maracaibo (Venezuela), Carthagena (Columbien) u. s. w. Wenn schon es unzweifelhaft ist, dass der Balsam, besonders in Bezug auf Farbe und Konsistenz nach den verschiedenen Häfen und damit auch Gewinnungsdistrikten und Stammpflanzen differirt, so ist es doch nicht leicht, bestimmte Sorten aufzustellen. Gegenwärtig sind dickflüssiger Maracaibobalsam und dünnflüssiger Parabalsam vorzugsweise im Handel. Ersterer steht etwas höher im Preise, er wird im Nordwesten von Venezuela gesammelt und stammt nach Engler von *Copaifera officinalis*. Die Parasorte kommt aus den nördlich des Amazonas gelegenen Grenzdistrikten Brasiliens und Venezuelas und aus östlichen, am Trombetes und Nhamunda gelegenen Gegenden.

Sie wird von *Copaifera Guianensis* und einer zweifelhaften, als *C. multijuga Hayne* bezeichneten Art gesammelt.

Ausser den genannten Gegenden liefern auch die Antillen wenig geschätzten Balsam. Er ist dickflüssig, trübe und von terpentinartigem Geruch. Die gegenwärtig ganz allgemeinen Klagen über schlechte Beschaffenheit des Copaivabalsams, der den Drogenfälschern ein sehr dankbares Objekt gewesen ist, haben wiederholte Untersuchungen zur Folge gehabt, die eine Aenderung einiger Prüfungsvorschriften des Arzneibuches veranlasst haben. Jedenfalls hat der Apotheker die Pflicht, dieser schwer zu beurtheilenden Droge, deren Gewinnung sich gar nicht kontrolliren lässt, volle Aufmerksamkeit zuzuwenden, um zu verhüten, dass sie immer mehr in Misskredit kommt.

Der sogenannte Ostindische Copaivabalsam ist der von *Dipterocarpus*-Arten (*Dipterocarpus alatus* Roxb., *angustifolius* Wight et Arnott, *gracilis* Blume, *hispidus* Thwaites, *incanus* Roxb., *litoralis* Blume u. s. w.) gelieferte Gurjun- oder Gardjan-



Fig. 81. Zweig von *Copaifera officinalis* L. (nach Baillon).

balsam. Ebenfalls dem Copaivabalsam ähnlich ist ein von *Hardwickia pinnata* Roxb. (Caesalpiniaceae) in Ostindien stammender Balsam. Beide sind im reflektirten Lichte fast völlig schwarz. Seit einigen Jahren erscheint im Handel zuweilen afrikanischer Copaivabalsam, der weisslich, trübe, einen reichlichen krystallinischen Absatz bildet und an Copaivabalsam nur durch den ähnlichen Geruch erinnert. Er stammt wahrscheinlich überhaupt nicht von Arten der Gattung *Copaifera* oder einer nahestehenden Gattung, die, wie bekannt, in Afrika harte Harze, Copale, liefern (cf. Peinemann, Apoth. Zeitung 1894).

**Eigenschaften.** Der Copaivabalsam hat die Konsistenz eines mehr oder weniger dickflüssigen fetten Oeles, eine gelbe bis bräunliche Farbe, er ist klar



und durchsichtig, stark lichtbrechend, nicht oder unbedeutend fluorescirend, von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch. Das Arzneibuch bevorzugt den dickflüssigen *Maracaibobalsam*. Der Geschmack ist unangenehm bitterlich, ölig, schwach gewürzhaft, hintennach scharf und brennend und bleibt lange auf der Zunge, besonders am Hintertheile des Gaumens zurück. Der Balsam ist mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform in jedem Verhältniss klar mischbar, mit Benzol, Benzin, Petroläther, Amylalkohol und absolutem Alkohol meist klar mischbar, in Wasser unlöslich, doch nimmt warmes Wasser, mit dem Balsam geschüttelt, Geruch und Geschmack an. In den ersten zugemischten Volumen Petroläther, ist der Balsam nach Praëll klar löslich, bei weiterem Zusatz tritt Trübung und allmählich Abscheidung von Flöckchen ein. Das spez. Gewicht beträgt 0,916—1,006, gewöhnlich 0,935—0,998. Es erscheint ziemlich sicher, dass Balsame mit einem spez. Gewicht, das höher ist, als 1,00 unter allen Umständen verdächtig erscheinen. Das Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl ist verschieden; Flückiger fand Trinidadbalsam von *Copaifera officinalis*, ferner Sorten von Maturin und Maracaibo rechtsdrehend, Parabalsam dagegen linksdrehend.

**Bestandtheile.** Der Copaivabalsam ist eine Auflösung von Harzen in wechselnden Mengen ätherischen Oeles. Das Harz ist in Alkohol, Benzin und Amylalkohol löslich. Es besteht zum grössten Theil aus amorphen Säuren, deren Salze ebenfalls amorph sind. Nach Hlasiwetz gehören sie zu den Terpenharzen von der Formel  $2(C_{10}H_{16}) + 3O$  oder  $C_{20}H_{32}O_2 + H_2O$ . Neben den amorphen Säuren enthält das Harz auch krystallisirbare Bestandtheile, von denen sich geringe Mengen schon bei längerer Aufbewahrung des Balsams abscheiden können. Schweitzer erhielt eine krystallinische *Copaivasäure*, als er Balsam (9 Th.) mit Ammoniak von 0,95 spez. Gewicht (2 Th.) der Kälte aussetzte, wobei sich eine Säure ausschied, welche Rose nach der Formel  $C_{10}H_{32}O_2$  zusammengesetzt fand. Flückiger vermochte diese Beobachtung nicht zu wiederholen, dagegen hält er Krystalle, die er in Trinidadbalsam von *Copaifera officinalis* beobachtete, für mit den Schweitzer'schen identisch; sie schmelzen bei 160—170° zu einer amorphen Masse, die aber nach Berührung mit Weingeist sofort wieder krystallisirt. Sie lösen sich in erwärmtem Balsam, kommen aber nach wenigen Wochen auf's Neue zum Vorschein. — Eine andere, ebenfalls krystallisirende Säure, die *Oxycopaivasäure* gewann Fehling aus dem Absatze eines Parabalsams, die Krystalle schmelzen bei ungefähr 120°; es kommt ihr die Formel  $C_{20}H_{28}O_3 \cdot H_2O$  zu.

Aus einem Maracaibobalsam stellte Strauss *Metacopaivasäure* dar, indem er denselben mit Aetzlauge kochte, das aufschwimmende Oel abschied und die davon getrennte wässrige Flüssigkeit mit Salmiak versetzte. Es wurden amorphe Säuren abgeschieden und in der Flüssigkeit gelöst blieb *metacopaivaures Ammonium*, woraus die Säure mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallilirt wurde. Schmelzpunkt 205°, Zusammensetzung  $C_{22}H_{34}O_4$ .

Zu Resultaten, die von Vorstehendem recht erheblich abweichen, ist Brix (Sitzungsber. d. Akademie d. Wissensch. zu Wien. Abth. II, No. 6, pg. 459. 1881) gelangt bei Untersuchung von Maracaibobalsam. Er erhielt ein braunes, in Alkohol und Aether lösliches und ein gelbliches, in Alkohol schwer, in Aether leichter lösliches, etwas über 85° schmelzendes Hartharz, ein amorphes, zähschmieriges Weichharz und eine krystallinische Säure, deren Identität mit der *Metacopaivasäure* nicht mit Sicherheit festzustellen war. Nach demselben ist auch die käufliche *Copaivasäure*,  $C_{20}H_{30}O_2$ , Schmelzpunkt 126—129°, aus Gurjunbalsam dargestellt und bildet einen Diacetyläther.

Nach Posselt (Annal. d. Chem. u. Pharm. 69, 71) enthält der Balsam ein amorphes, indifferentes Harz, das sich durch Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegen lässt. Ferner konnte Posselt aus dünnflüssigem Parabalsam gar keine krystallisirbare Säure, sondern nur ätherisches Oel und indifferentes Harz gewinnen. Ebenso konnten Bergmann, Buchheim und Bernatzik (Prag. Vtljschr. 240, 1868) aus verschiedenen Sorten keine krystallisirbaren Antheile gewinnen. Wie man sieht, sind die Angaben je nach der Sorte des Balsams etwas schwankend.

Das ätherische Oel gewinnt man durch Destillation des Balsams für sich oder mit Wasser oder indem man den Balsam mit verdünnter Natronlauge zum Sieden erhitzt, das sich oben abscheidende Oel mit Chlorcalcium entwässert und rektificirt. Es zeigt ebenfalls nach den Sorten einige Unterschiede.

Der Gehalt schwankt von 18—87 Proc. Meist ist es ein wasserhelles, dünnes Oel

von 0,88—0,91 spez. Gewicht, bei 245—260° siedend, bei —26° theilweise krystallinisch erstarrend. Geruch gewürzhaft, Geschmack brennend, scharf, Reaktion neutral. Dampfdichte nach Strauss 9,5, Formel  $C_{20}H_{32}$ . Unlöslich in Wasser, löslich in 25 Th. absolutes, 8 Th. rectificirtem Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff. Molekularrotationsvermögen nach Soubeiran und Capitaine 34,18 links. Bei längerem Kochen wird es braun und dickflüssig, verbindet sich mit Jod ohne Verpuffung, verpufft mit rauchender Salpetersäure, während schwächere Salpetersäure es in eine harzige Masse verwandelt. Leitet man trockenes Salzsäuregas in das Oel, so scheiden sich beim Abkühlen weisse, prismatische Krystalle,  $C_{15}H_{24} + 3HCl$ . Indessen geben nicht alle Copaivaöle dieses Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff.

Das Oel aus Maracaibobalsam ist nach Brix ein Terpen  $C_{20}H_{32}$ , Siedepunkt 250 bis 260°, spez. Gewicht 0,982, es färbt sich mit Salzsäuregas dunkelviolettblau, ohne Krystalle abzuscheiden, giebt mit Chromsäure Terephtalsäure. Beim Destilliren von wasserhaltigem Oele mit Natrium erhielt Brix blaues Copaivaölhydrat, dunkelblaues Oel, Siedepunkt 252—260°, löslich in Aether, Alkohol und fetten Oelen; es liefert beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid das ursprüngliche Terpen.

Ausserdem enthält der Copaivabalsam einen besonderen Bitterstoff, den man durch Auskochen mit Wasser erhält. Die Lösung röthet Lackmus und giebt mit Gerbsäurelösung einen starken Niederschlag.

**Prüfung.** Das Arzneibuch verlangt folgende Prüfungen:

1) Feststellung des spez. Gewichtes (s. oben). 2) Die Prüfung des Verdampfungsrückstandes. 3) Die Flückiger'sche Probe auf Verfälschung mit Gurjunbalsam. 4) Die Prüfung auf Koniferenprodukte.

2) Die Prüfung des Verdampfungsrückstandes nimmt man vor, indem man einen kleinen Tropfen des Balsams im Wasserbade auf einem Objektträger, einen zweiten ebenfalls auf einem Objektträger über dem Cylinder einer Petroleumlampe unter Hin- und Herbewegen verdampft. Besonders im zweiten Falle verläuft der Tropfen auf dem Glasplättchen. Während des Abdampfens ist es angezeigt, eine Geruchsprüfung vorzunehmen, da sich eine erhebliche Beimengung von Koniferenharzen hierbei leicht verräth. Der Verdampfungsrückstand soll hart, durchsichtig, klar, glänzend, je nach der Farbe des Balsams farblos oder bräunlichgelb oder bräunlich sein. Ist der Rückstand trübe, so ist eine Verfälschung wahrscheinlich, doch giebt ein mit Kolophonium oder anderen Koniferenharzen verfälschter Balsam einen klaren Rückstand wie ein unverdächtig. Sind unter dem Mikroskope zahlreiche kleine, meist zu Gruppen vereinigte Krystalle zu sehen, so ist eine Verfälschung mit Gurjunbalsam wahrscheinlich. Der Abdampfrückstand des oben erwähnten afrikanischen Balsams liefert stark lichtbrechende kleine prismatische Krystalle. Fette Oele, auch Harzöl, machen den Fleck klebrig, Colophonium, Terpentin und ähnliche Harze, sowie Harzöl machen ihn weich.

3) Die Prüfung auf Gurjunbalsam (Prüfung mit Schwefelkohlenstoff etc.). Der Anweisung des Arzneibuches bezüglich Ausführung der Reaktion ist nichts hinzuzusetzen. Dagegen ist noch Folgendes zu erwähnen: Die Reaktion lässt sich sehr verschärfen, wenn man sie nicht mit dem Balsam direkt, sondern mit den mittleren Fraktionen des in einem Fraktionskölbchen abdestillirten Oeles anstellt (Vorschrift der Ph. helv. III) oder wenn man nach Hirschsohn 2 bis 4 Tropfen des Balsams zu einer Mischung von 1 ccm Schwefelsäure in 25,0 g reinem Essigäther giebt; es soll im letzteren Falle keine rothe oder violette Farbe eintreten. Von 12 untersuchten Sorten hielt die erstere Probe (mit dem ätherischen Oel) keine, die letzte nur eine aus. Freilich ist die Farbe mehr eine rothe, oder röthliche und allmählich, beim Gurjunbalsam mehr eine violette und sofort eintretende, aber selbstverständlich wird dieser Unterschied im Stich lassen, wenn es sich um die Erkennung einer Beimengung des letzteren handelt. (Vergl. auch die 1. Aufl. des Kommentars.) Jedenfalls ist es bedenklich, einen Balsam allein auf diese Probe hin, wenn die Farbe nicht eine ausgesprochen violette ist und sofort eintritt, zu beanstanden.

Eine Vermengung des Copaivabalsams mit rohem Gurjunbalsam ist auch an und für sich wenig wahrscheinlich, da derselbe den Copaivabalsam dunkel färbt und ihm vor

allen Dingen, schon bei geringem Zusatz (5 Proc.), eine starke Fluorescenz ertheilt. Doch ist daran zu erinnern, wie bereits oben angeführt wurde, dass auch ein unfälschter Copaivabalsam in geringem Maasse fluoresciren kann. Ein Zusatz von ätherischem Oel des Gurjunbalsams ist besonders dann beliebt, wenn der Copaivabalsam mit Colophonium verfälscht und dadurch zu dickflüssig wurde. Die Anwesenheit von Gurjunbalsam lässt also mit einiger Wahrscheinlichkeit gleichzeitig auf Colophonium schliessen. Durch einen Zusatz von Gurjunbalsam wird die Mischbarkeit des Copaivabalsams mit Amylalkohol und Petroläther aufgehoben.

4) Prüfung auf fremde Harze, besonders *Colophonium*. Diese Prüfung ist an Stelle derjenigen mit Wasser getreten, wonach 1 Th. Balsam, mit 5 Th. Wasser von 50° kräftig geschüttelt, ein trübes Gemenge geben sollte, das sich im Wasserbade in 2 klare Schichten trennen sollte. Dieser Prüfung ist der Vorwurf gemacht, dass sie eine zu strenge ist (cf. 1. Aufl. des Kommentars I. p. 364). Sie ist durch die gegenwärtige ersetzt: Zur Ausführung bringt man in ein Arzneiglas 5 g Balsam und 50 g Ammoniakflüssigkeit, verschliesst und schüttelt kräftig bis zur völligen Vertheilung des Balsams durch. Bei reinem Balsam erhält man eine dünnflüssige, milchige, oder nur trübe Flüssigkeit. Stellt man dieselbe, ohne weiter zu schütteln, an einen kühlen Ort, z. B. in den Keller, so verändert sie sich innerhalb 24 Stunden nicht. — Enthält dagegen der Balsam Colophonium oder Fichtenharz, so ist nach 24 Stunden (ohne zu schütteln) die Flüssigkeit schleimig oder gelatinirt oder zeigt in der schleimigen Flüssigkeit gelatinirte Brocken. Die Prüfung beruht darauf, dass die Koniferenharze ein leicht gelatinirendes Ammoniaksalz bilden, während dies die Copaivaharzsäure nicht thut. Bei einem Gehalt von 20 Proc. Fichtenharz erhält man eine deutlich schleimige Flüssigkeit, von 25 Proc. ab tritt Gelatiniren ein.

5) Die folgende Prüfung bezweckt nur eine Verschärfung der vorhergehenden: Sie ist an Stelle derjenigen getreten, die die Abwesenheit von Estern im Balsam darthun sollte. Es hat sich nämlich durch Untersuchungen von Beckurts u. Brüche (Arch. d. Ph. 1892) und von Wimmel (Handelsbericht von Caesar u. Loretz, September 1893) herausgestellt, dass es unzweifelhaft echte Balsame giebt, die nicht unerhebliche Mengen von Estern enthalten. Die ersteren haben die Esterzahl 2,9—19,7, der zweite 5,6—11,0 gefunden. Diese Probe richtete sich vornehmlich gegen Gurjunbalsam, zu dessen Nachweis also jetzt nur noch die oben sub 3) beschriebene Probe, deren geringe Zuverlässigkeit dargethan ist, und die Prüfung des Abdampfrückstandes mit dem Mikroskope (s. oben) vorhanden sind. — Die neue Probe ist folgendermassen auszuführen: Man erhitzt in einem flachen Porzellanschälchen unter gelegentlichem Umrühren etwa 20 g Balsam im Wasserbade so lange, bis die Masse auch in der Wärme zähe ist und nach dem Erkalten ein sprödes Harz liefert. Hierfür kann man, da der Balsam 40—50 Proc. nicht besonders leicht flüchtiges Oel liefert, 2—3 Tage rechnen. Während des Erhitzens achte man auf den Geruch; grössere Mengen Terpentinöl würde man durch denselben erkennen. Man zerreibt das erkaltete Harz, bringt von demselben 5 g sowie 25 g Ammoniakflüssigkeit in eine Arzneiflasche, lässt unter gelegentlichem, nicht zu heftigem Schütteln stehen, bis Auflösung des Harzes erfolgt ist, schüttelt einmal kräftig um und überlässt das Ganze an einem kühlen Orte sich selbst. Auch diese Lösung darf nach eintägigem Stehen nicht gelatiniren. — Die Probe zeigt noch 10% Colophonium dadurch an, dass Gelatiniren eintritt. Man beachte hier jedoch, dass nur wirkliches Gelatiniren, nicht aber blosses Dickflüssigwerden der Mischung auf eine Verfälschung hinweist.

Ausser den bisher angeführten, vom Arzneibuche vorgeschriebenen und in den Nachtrag aufgenommenen sind noch die folgenden Prüfungen zu empfehlen:

6) Der beim Abdestilliren des ätherischen Oeles gebliebene Rückstand wird durch Schmelzen von etwa vorhandenem Wasser befreit und mit Alkohol erwärmt. Eine nach dem Erkalten auftretende erhebliche Trübung würde auf fette Oele zu deuten sein, ausgenommen das im Alkohol leicht lösliche Ricinusöl. Eine erhebliche Vermengung mit Ricinusöl würde sich erkennen lassen, wenn man 1 Vol. Balsam mit 4 Vol. Petro-



leumbenzin mischt und bei Seite stellt. Es findet dann bei Anwesenheit von Ricinusöl, welches nur theilweise in Benzin löslich ist, eine Schichtung statt.

7) Man übergießt 2 g Copaivaharz mit dem 10fachen Gewicht 70procentigem Alkohol und lässt unter Umrühren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrirt und leitet in das Filtrat  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einen ruhigen Strom durch Chlorcalcium getrockneten Chlorwasserstoffgases; es darf keine gelbe Harzausscheidung erfolgen, die auf Colophonium deuten würde.

8) Terpentinöl siedet bei 160–170°, Copaivaöl bei 230–260°. Mit Benützung dieser Thatsache lässt sich eine Verfälschung mit dem genannten Oelen erkennen.

**Aufbewahrung und pharmaceutische Verwendung.** Der Copaivabalsam ist wegen seines Gehalts an ätherischem Oel in wohl verstopften Gefässen vor Licht geschützt (in einem porzellanenen Einsatzgefäss) aufzubewahren. Es ist zu empfehlen, zum Verschluss des Standgefässes in der Apotheke einen Glasstopfen mit eingeschliffener Längsrinne zu verwenden, der dem beim Dispensiren im Halse des Gefässes sitzengebliebenen Balsam es ermöglicht, zurückzufließen (Fig. 82, 83). Wo kein Einsatzgefäss vorhanden ist, ist es zu empfehlen, den Hals des Glasgefässes sammt Stopfen mit einer Glaskapsel zu bedecken. Die kunstgerechte Verarbeitung des Copaivabalsams macht hin und wieder Schwierigkeiten: Zur Darstellung von Pillen schmilzt man 2 Th. Balsam mit 1 Th. Wachs zusammen, die erkaltete Masse lässt sich ohne Schwierigkeit zu Pillen weiter verarbeiten. Oder man fertigt nach der Vorschrift von Kirchmann aus dem



Fig. 82.



Fig. 83.

Glasstopfen auf Standgefässe des Copaivabalsam im Dispensirlokale.

Balsam lege artis eine Gummiemulsion, der man  $\frac{1}{10}$  des Gewichtes Magnesia alba hinzusetzt und dann 12 Stunden bei Seite stellt. Nach dieser Zeit hat die Emulsion Salbenkonsistenz erlangt, und man setzt dann eine geringe Menge Borax zu, die die Masse bald zur Pillenkonsistenz erstarren lässt. — Die vielfach benutzten und ausschliesslich fabrikmässig hergestellten Gelatine kapseln mit Copaivabalsam sollte man nach dem Einkauf stets untersuchen, da eine sehr erhebliche Verfälschung des Balsams mit Leinöl beobachtet ist. Zur Herstellung eines pulverförmigen Copaivabalsams pulvert Corles 150,0 g Copaivaharz und schmilzt bei gelinder Wärme mit 200,0 g Balsam zusammen, worauf er 100,0 g Magnesia usta hinzufügt, gründlich durcharbeitet, ausgiesst und pulvert.

Der Receptor gewöhne sich daran, das Gefäss von Balsam. Copaivae unmittelbar nach dem Gebrauche mit etwas Weingeist abzuwischen; er wird dann das Vergnügen haben, stets mit einem saubern Gefässe zu arbeiten.

**Anwendung.** Die Wirkung des Copaivabalsams ist der des Terpentins sehr ähnlich, jedoch weniger reizend und erhaltend. Er vermehrt die Thätigkeit der Haut und des Harnaapparates und befördert die Sekretion der Schleimhäute. Geschmackskorrigens ist Chloroform (1 Proc.) und Kaffee. Man giebt ihn bei chronischen Lungenkatarrhen, bei Nieren- und Harnsteinen, besonders bei Tripper.

In der Technik dient er häufig als Zusatz zu Lacken und Firnissen, damit diese nicht rissig trocknen. — Die Harze des Balsams wirken intensiv reizend auf den Darmkanal, wiederholte Gaben von 5,0 g können zu Brechdurchfällen, Albuminurie u. s. w. führen. Zu 0,8 g dreimal täglich sind sie (die Harze) als harntreibendes Mittel empfohlen.

Das ätherische Oel (Ol. Balsami Copaivae aethereum) wurde vielfach als besonders sicheres Trippermittel empfohlen, doch soll es nach den Versuchen von Bernatzik vor dem Balsam keine Vorzüge besitzen.

## Balsamum Nucistae.

**Muskatbalsam.** Ceratum Myristicae. Baume stomachique. Baume de muscade.  
Stomachical balsam. Mace-balm.

1 Th. gelbes Wachs, 2 Th. Olivenöl, 6 Th. Muskatbutter werden im Dampfbade zusammen geschmolzen, durchgeseiht und in Kapseln ausgegossen.

Muskatbalsam sei von bräunlich gelber Farbe und aromatischem Geruche.

Die **Darstellung** des Muskatbalsams nach der vom Arzneibuch gegebenen Vorschrift stösst in der Regel auf keine Schwierigkeiten. Wegen der in der Muskatbutter vorhandenen Unreinigkeiten ist es nothwendig, die zusammen-geschmolzenen Bestandtheile zu koliren; ein besonders schönes Produkt erhält man durch Filtriren im Heisswassertrichter. Es kommt nicht selten vor, dass der erkaltete Balsam keine glatte Oberfläche zeigt, sondern dass sich auf dieser blumenkohlartige Erhabenheiten oder mit einem erhabenen Ringe umgebene kraterförmige Vertiefungen bilden. Hager erblickt die Ursache dieser Eigenthümlichkeit in einem Säuregehalt der verwendeten Muskatbutter. Nach demselben genügt es, wenn man  $\frac{1}{3}$  des Waxes durch Paraffin ersetzt, um einen Balsam mit glatter Oberfläche zu erhalten.

Ebenso führt es zum Ziele, wenn man die Menge des Waxes etwas vermehrt oder die Kapseln, in welche der Balsam ausgegossen werden soll, auf einen kalten Stein stellt, um ein möglichst schnelles Erstarren des Gemisches zu bewirken. Zum Ausgiessen kann man selbstverständlich auch Ceratformen aus Metall benutzen.

**Anwendung.** Der Balsam dient, zwischen den Fingern erweicht, zum Einreiben der Magengegend und des Unterleibes bei kleinen Kindern.

## Balsamum peruvianum.

**Perubalsam.** Balsamum indicum nigrum. Baume de Pérou. Balsam of Peru.

Der durch Anschwelen der Rinde der *Toluifera Pereirae* gewonnene Harzsaft. Braunrothe bis dunkelbraune, in dünner Schicht klare, nicht fadenziehende Flüssigkeit von angenehmem Geruche und scharf kratzendem, bitterlichem Geschmacke. An der Luft trocknet der Balsam nicht ein und bewirkt nicht das Zusammenkleben von Korkscheiben, welche damit bestrichen und aufeinandergelegt werden. Spez. Gewicht 1,135 bis 1,145.

1 Th. Perubalsam mischt sich klar mit 1 Th. Weingeist. 3 Th. Balsam nehmen 1 Th. Schwefelkohlenstoff ohne Trübung auf, aber nach fernerem Zusatze von ungefähr 8 Th. des letzteren scheidet sich braunschwarzes Harz ab. Die davon abgegossene klare Flüssigkeit darf nur

schwach bräunlich gefärbt sein und nicht, oder doch nur schwach fluoresciren. — Schüttelt man 5 Tropfen Perubalsam mit 3 ccm Ammoniakflüssigkeit, so darf sich nur ein geringer Schaum bilden, welcher bald zerfällt, ohne dass die Mischung gallertartig wird. — Werden 2 Th. Perubalsam auf dem Wasserbade mit 1 Th. Kalkhydrat zusammengerieben, so darf die Mischung nicht erhärten und nicht Fettgeruch abgeben.

Reibt man 10 Tropfen Perubalsam mit 20 Tropfen Schwefelsäure zusammen, so muss eine zähe Masse entstehen, die, nach einigen Minuten mit kaltem Wasser übergossen, auf der Oberfläche violett gefärbt erscheint und sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser zerbröckeln lässt.

Werden 2 g Perubalsam mit 8 g Petroleumbenzin kräftig durchgeschüttelt, und das Filtrat auf dem Wasserbade von dem Petroleumbenzin vollständig befreit, so muss der erkaltete Rückstand durch einige Tropfen rohe Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht rein gelb gefärbt werden.

**Geschichtliches.** 1565 beschreibt Monardes den Perubalsam zuerst; er führt zwei Arten der Gewinnung an, aus Einschnitten in die Rinde ausfliessenden und durch Auskochen des Holzes und der Zweige gewonnenen. 1576 erwähnt Garcia de Palacio eine Gewinnungsweise des Balsams, die von der jetzt üblichen kaum abweicht. — Da es den Katholiken in Amerika nicht möglich war, den zum kirchlichen Gebrauche vorgeschriebenen echten Balsam (von *Commiphora Opobalsamum* Engler) zu beschaffen, so gestattete Papst Pius V. 1571 durch eine Bulle, an seiner Stelle den Perubalsam zu verwenden. In der 1582 entworfenen Taxe von Worms findet sich der Balsam unter seinem jetzigen Namen.

**Abstammung und Gewinnung.** Der Perubalsam wird von *Toluiifera Pereirae* Baillon (*Myrosperrum Pereirae* Royle, *Myroxylon Pereyrae* Klotzsch), Familie der Leguminosen, Abtheilung der Sophoreen, geliefert. Die Pflanze bildet einen bis 18 m hohen Baum mit verhältnissmässig kurzem Stamm. Die Blätter bestehen aus 7–11 nicht gegenständigen Fiederblättchen. Die Blüten stehen in 15–17 cm langen Trauben, der Kelch ist leicht becherförmig, die Hülse am Grunde stark verschmälert, gelblich, gegen 10 cm lang und 3 cm breit und an der Bauchseite von einem breiten, lederartigen Saum umzogen. Sie enthält einen ansehnlichen Samen, der zwischen 2 grossen, mit Balsam gefüllten Hohlräumen liegt. Baillon hält den Baum für identisch mit der den Tolubalsam liefernden *Toluiifera Balsamum* Miller, wogegen Flückiger und Hanbury (*Pharmakographia*) die Selbstständigkeit beider Gattungen betonen. Schumann und A. Meyer (in der 2. Aufl. des Berg'schen Atlas der offic. Pflanzen) halten die Frage der Zusammengehörigkeit beider Arten noch nicht für spruchreif, sind aber einstweilen geneigt, bei der Verschiedenartigkeit der von beiden gelieferten Balsame beide Arten neben einander bestehen zu lassen.

*Toluiifera Pereirae* ist einheimisch auf einem schmalen Küstenstrich zwischen dem Hafen Acajutla und dem Flüsschen Comalapa in der Republik San Salvador. Diese Gegend wird wegen des Vorkommens der Bäume als „Costa del Balsamo“ bezeichnet. Die Gewinnung des Balsams wird von den Einwohnern von 9 Indianerdörfern besorgt.

Im November oder December klopfen die Indianer die Rinde des Stammes mit dem Rücken eines stumpfen Werkzeuges an verschiedenen Stellen weich, so dass die Fetzen der Rinde abgerissen werden können. Der hierbei ausfliessende Balsam wird in Lumpen aufgefangen. Nach 5 oder 6 Tagen werden die geschälten Stellen angebrannt und, wenn die Rinde abgefallen, der nun reichlicher austretende Balsam eben-



falls in Lumpen aufgefangen. Die Lumpen kocht man in irdenen Gefäßen mit Wasser aus, presst sie aus und verwendet sie auf's Neue. Ein Baum ist im Stande, 30 Jahre und länger Balsam zu liefern, wenn man ihm zwischendurch wiederholt eine Ruhepause gönnt und die wunden Stellen bald mit Lehm verstreicht. 100 Bäume liefern jährlich etwa 250 kg Balsam. 1863 waren in dem genannten Bezirk etwa 8000 Bäume im Betrieb, von denen aber etwa die Hälfte ruhte.

Neben diesem, vermittels Lumpen („Balsamo de trápo“) gesammelten Balsam kocht man auch Rindenstücke mit Wasser aus (Balsamo de cascaro oder Tacuasonte). Der so gewonnene Balsam ist etwas geringwerthiger, als der erste; man pflegt beide Sorten zusammen zu mischen. Dieser rohe Balsam wird in den Ausfuhr-



Fig. 84. *Toluifera Pereira* Baill. Zweig einer blühenden Pflanze und 2 Hüllen  
(nach Koehler, Medicinalpflanzen)

häfen Acajutla und La Libertad nach den Mittheilungen von Gehe & Co. gereinigt, indem man ihn, der eine graugrüne oder schmutziggelbe Farbe hat, zunächst in eisernen Kästen absetzen lässt und dann unter Abschäumen in eisernen Kesseln erhitzt. Der Balsam hat schon vor dem Erhitzen seine schöne braune Farbe angenommen. In seiner Heimath führt er den Namen „Balsamo negro“, zur Zeit der spanischen Herrschaft brachte man ihn zunächst nach Callao in Peru (daher sein Name), von dort nach Panama über die Landenge und weiter nach Europa. 1891 betrug der Export 23500 kg, wovon  $\frac{9}{10}$  nach Hamburg kamen.

Der Perubalsam ist ebenso, wie die Benzoë, der Tolubalsam und der Styrax ein pathologisches Produkt, das erst durch Verletzungen (Klopfen, Anschwellen) in der Rinde entsteht. Ursprünglich enthält die primäre Rinde kleine Sekretbehälter, die aber durch die sekundäre Rinde mit abgeworfen werden und deren Inhalt also nicht in den

Balsam gelangt. — Es ist offenbar die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass der nach einfachen Einschnitten ausfliessende Tolubalsam und der durch viel energischere Eingriffe gewonnene Perubalsam, der nachher noch einer Bearbeitung unterworfen wird, von derselben Pflanze abstammen.

Ein aus den Hülsen des Baumes (weisser Perubalsam) gewonnener Balsam ist gelblich und wird mit der Zeit krystallinisch. Er enthält Cumarin.

Seit 1861 ist der Balsambaum in Ceylon und Java eingeführt und soll dort gut fortkommen.

**Handelswaare.** Der Perubalsam gelangt in Blechgefässen, seltener in umflochtenen oder mit Leder umnähten, grünen, irdenen Krügen in den Handel. Während früher London der Haupthandelsplatz war, hat ihm seit Kurzem Hamburg den Rang abgelaufen. Wegen des verhältnissmässig geringen Umfanges der Produktion, ferner wegen des ziemlich hohen Preises und endlich wegen seiner physikalischen Eigenschaften, die förmlich dazu einladen, ist der Perubalsam vielen Verfälschungen ausgesetzt, die geradezu fabrikmässig betrieben werden. Es ist deshalb die allergrösste Sorgfalt beim Einkauf anzurathen und der Perubalsam nur aus zuverlässigster Quelle zu beziehen.

Als Balsamo del Perú bezeichnet die spanische Pharmakopoe einen von *Myrospermum peruiferum* DC. gelieferten, festen und trocknen Balsam, der dem Tolubalsam ähnlich ist. In Brasilien liefert *Myrocarpus frondosus* Allemão ein dem Perubalsam ähnliches Produkt. Diese Balsame, sowie der erwähnte, aus den Hülsen des Balsambaumes gewonnene Balsam sind nicht Gegenstand des Handels.

**Eigenschaften.** Der Perubalsam ist eine braunrothe bis dunkelbraune (doch stets mit röthlichem Farbentone), in dünner Schicht klar durchsichtige Flüssigkeit von dicklich ölgiger Konsistenz, nicht klebend (an der Luft nicht eintrocknend), nicht fadenziehend, von saurer Reaktion. (100 Th. Balsam sättigen 6 bis 8 Th. krystallisiertes Natriumkarbonat.) Der Geschmack ist anfänglich milde, hierauf erwärmend, im Schlunde stark brennend, bitterlich gewürzhaft, nicht angenehm. Geruch angenehm, an Vanille erinnernd. Bei längerem Stehen an der Luft verdickt sich der Perubalsam nur wenig und setzt keine Krystalle ab. Spez. Gewicht 1,135 bis 1,145.

Die Bestimmung des spez. Gewichts ist ziemlich wichtig für die Beurtheilung des Balsams, sie wird zweckmässig in einem Pyknometer oder 10 g-Fläschchen, dessen Glasstopfen mit einer eingeschliffenen Längsrille versehen ist, vorgenommen. Die meisten gebräuchlichen Verfälschungsmittel setzen das spez. Gewicht herab, Tolubalsam und Benzoe erhöhen es. Dagegen muss hervorgehoben werden, dass auch reiner Balsam im spez. Gewicht schwankt. Es ist Thatsache, dass seit einer Reihe von Jahren der Perubalsam ein geringeres spez. Gewicht hat, als früher. So führt Mohr in seinem Kommentar zur Pharm. Boruss. VI als spez. Gewicht 1,15—1,16 an, welches Gewicht auch noch von der Pharm. Germ. I. verlangt wurde. Gehe & Co. sind geneigt, diese Aenderung einer Modifikation in der Reinigungsmethode zuzuschreiben. Jedenfalls ist ein Balsam unter 1,135 zu beanstanden. Pharm. Germ. II. hatte als untere Grenze 1,37, und man darf wohl sagen, dass ein Balsam, der an die untere jetzt gültige Grenze heranreicht, sehr verdächtig ist.

Mit der 200fachen Menge Wasser der Destillation unterworfen, soll der Balsam kein ätherisches Oel abgeben, oder doch nur sehr geringe Spuren.

Diese Forderung der Pharm. Germ. II., nämlich, dass der Balsam gar kein ätherisches Oel enthalte, ist nicht wieder aufgenommen. Grothe (Encykl. d. Pharm.) führt an, dass manche Balsame bei Destillation grösserer Mengen Spuren von ölartigen Tropfen geben. Gehe & Co. nehmen an, dass ein solcher Balsam bei der Reinigung in geringerem Grade erhitzt wurde. Schimmel & Co. fanden im Perubalsam 0,4 Proc. ätherisches Oel. Dieser Körper besteht hauptsächlich aus Zimmtsäurebenzylester und Benzoesäurebenzylester.

Er ist mit Chloroform und wasserfreiem Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Mit gleichem Volumen 90 % Alkohol vermischt, ist er ebenfalls klar, auf weiteren Weingeistzusatz trübt sich die Mischung und giebt nach längerem

Stehen einen geringen Bodensatz. In Aether, fetten Oelen und Petroleumäther ist er nur theilweise löslich. (Ricinusöl nimmt er bis zu 15 Proc. ohne Trübung auf.) In Wasser ist er unlöslich, warmes Wasser nimmt beim Schütteln den Geruch an und entzieht ihm Zimmtsäure.

**Bestandtheile.** Der Perubalsam besteht aus einem flüssigen und einem festen Antheil, dem Harz. Der erstere, das *Cinnamcin*, wird zum grössten Theil aus Benzoësäure-Benzylester und zum kleineren aus Zimmtsäure-Benzylester gebildet; er enthält ferner freie Zimmtsäure und Vanillin. Der zweite Bestandtheil, das Harz, ist ebenfalls ein Ester; er liefert durch Verseifung Zimmtsäure und Benzoësäure nebst einem gerbstoffartigen Harzalkohol, dem *Peruresinotannol*  $C_{13}H_{20}O_5$  (Arch. d. Ph. 1894, p. 70).

**Prüfung.** Der Perubalsam kann verfälscht sein mit Copaivabalsam, Gurjunbalsam, Canadabalsam, venetianischem Terpentin, Colophonium, Asphalt, Benzoë, Tolubalsam, Styrax (die letzteren 5 in eingedickter weingeistiger Lösung), Harzöl, fettem Oele, besonders Ricinusöl, ostindischem Sandelholzöl, Weingeist, ätherischem Oel (die letzteren als Lösungsmittel für andere Substanzen).

Verfälschungen mit Asphalt und Harzöl sind unwahrscheinlich, da beide Substanzen sich mit Perubalsam nicht mischen. Ebenso ist eine Verfälschung mit Ricinusöl nicht anzunehmen, da ein mit Ricinusöl versetzter Perubalsam seine flüssige Beschaffenheit bald einbüsst. Dagegen bilden Benzoë, Tolubalsam und Styrax sehr beliebte Verfälschungsmittel, da sie dem Balsam chemisch nahe verwandte Stoffe sind, die vor allen Dingen den angenehmen und charakteristischen Geruch des Balsams wenig verändern. Die übrigen Stoffe, besonders die Koniferenprodukte alteriren, in einiger Menge zugesetzt, den Geruch.

Bei Beginn der Untersuchung eines eingekauften Balsams ist bei der Vorprüfung grosses Gewicht auf die oben aufgeführten physikalischen Eigenschaften des Balsams zu legen. Vor allen Dingen ist das spezifische Gewicht sorgfältig zu bestimmen: alle bekannten Fälschungsmittel drücken das spezifische Gewicht herab, nur ungelöster Tolubalsam und ungelöste Benzoë erhöhen dasselbe, indessen macht schon ein geringer Benzoëzusatz den Balsam stark zähflüssig. Ferner ist die Konsistenz des Balsams von Wichtigkeit. Wie oben gesagt, soll er keine Fäden ziehen beim Tröpfeln, beim Herabfallen auch aus geringer Höhe sollen die Tropfen sofort auseinanderfliessen. Tolubalsam, Benzoëlösung, Styrax, Copaivabalsam, Gurjunbalsam und Pinusharze machen den Balsam zähflüssig und fadenziehend. Ferner wird die Farbe durch alle Verfälschungen in's Braune verändert. Auf den Geruch und Geschmack ist weniger Gewicht zu legen, da es hier zu sehr auf die individuelle Empfindlichkeit des prüfenden Organes ankommt, indessen sind Copaivabalsam, Terpentine und ätherische Oele leicht herauszuschmecken.

Für die spezielle Untersuchung schreibt das Arzneibuch folgende Proben vor:

1) Prüfung mit Schwefelkohlenstoff. Perubalsam hinterlässt nach Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 11 bis 16 Proc. Harz. Styrax, Colophonium-extrakt (eingedampfte alkoholische Lösung), Copaivabalsam, Ricinusöl würden sich völlig lösen, sodass ein auffallend niedriger Harzgehalt Verdacht erwecken kann; Benzoëextrakt (eingedampfte alkoholische Lösung) hinterlässt 60 Proc. Harz, es würde also ein erheblich höherer Harzgehalt als 16 Proc. den Verdacht auf Benzoë lenken. — Wenn die vom Harz abgegossene Schwefelkohlenstofflösung deutlich fluorescirt, würde Gurjunbalsam, vielleicht auch Copaivabalsam beigemischt sein.

2) Prüfung mit Ammoniak nach Grote. In einem nicht zu engen Reagirglas schüttelt man 5 Tropfen Balsam mit 3 ccm Ammoniakflüssigkeit mindestens eine Minute lang. Es entsteht eine braungraue, dünnflüssige Mischung, deren Anfangs vorhandener geringer Schaum bald vergeht und die



auch bei längerem Stehen nicht gelatiniren darf. — Bei Gehalt an Colophonium oder Terebinth. veneta entsteht eine schön graue Emulsion, auf der ein dichter Schaum steht und die nach längerem oder kürzerem Stehen gelatinirt. Letzteres tritt bei einem Gehalt von 5 Proc. Colophonium erst nach mehreren Stunden ein, bei 20 Proc. Colophonium schon nach 15 Minuten. Dichtigkeit und Höhe des Schaumes stehen ebenfalls im Verhältniss zur Menge des Colophoniums. Das Verhalten gegen Colophonium und andere Pinusharze, sowie andere Harzsäuren hat seinen Grund darin, dass das Ammoniak mit denselben stark schäumende Seifen bildet. Ein Perubalsam, der eine Schaumschicht von 2 cm und darüber bildet, ist unter allen Umständen verdächtig.

Schlickum modificirt diese Probe noch folgendermassen: 1 Th. Balsam wird in 3 Th. Aether gelöst und 2 Th. Aetzammoniak hinzugesetzt und tüchtig geschüttelt; es muss sich dann die Flüssigkeit leicht in 2 Schichten trennen, deren untere nach Abtrennung (mittels eines Scheidetrichters) mit verdünnter Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt wird. Es darf nur eine geringe Trübung eintreten. Scheidet sich eine deutliche Harzmasse ab, so liegt eine Verfälschung mit Colophonium oder Copaivabalsam vor. Bei einem erheblichen Zusatz von gereinigtem Styrax (50 Proc.) findet eine Schichtung der Mischung nicht statt, bei einem geringeren Styraxgehalt scheidet sich die Mischung wohl, es schwimmen aber in der ätherischen Lösung gelatinöse Klümpchen herum.

3) Prüfung mit Calciumhydroxyd nach Flückiger. Die in der vom Arzneibuch angegebenen Weise hergestellte Mischung darf nicht erstarren, d. h. sie darf nicht eine solche Konsistenz erhalten, dass sie zerreiblich oder wohl gar pulverisirbar wird; ein Krümlichwerden der Mischung ist auch bei reinem Balsam beobachtet. Doch ist Folgendes zu beachten: Colophonium, Styrax, Benzoë und Tolubalsam, rein, d. h. nicht in weingeistiger concentrirter Lösung dem Balsam zugesetzt, geben eine Mischung, die sehr langsam erstarrt; bei einem Gehalt von 10 Proc. Tolubalsam fand Grote die Mischung nach 24 Stunden noch so weich, wie beim Zusammenreiben. Anders ist es, wenn, wie es die Regel ist, die genannten Substanzen in weingeistiger Lösung dem Balsam zugesetzt wurden; die Erstarrung geht dann sehr gut von Statten, bei 10 Proc. Tolubalsam nach  $\frac{1}{2}$  Stunde. Es ist deshalb sehr zu empfehlen, den Balsam vor dem Kalkzusatz mit etwas Weingeist (2 Tropfen auf 1 g Balsam) zu versetzen. Nach der Untersuchung von Schacht (Ber. d. pharm. Ges. 1895 p. 58) wurde Perubalsam mit je 10% Styrax, Colophonium, Copaivaharz, Siambenzoë sofort hart, blieb aber mit je 10% Gurjunbalsam, Tolubalsam und Tacamahaca mehr oder weniger weich. — Unter allen Umständen ist diese Probe nicht werthlos, wie neuerdings behauptet wurde.

Wird die Mischung mit Aetzkalk erhitzt, bis alle flüchtigen Substanzen ausgetrieben sind und dann weiter erhitzt, bis der Rückstand anfängt zu verkohlen, so darf sich kein Geruch nach angebranntem Fett entwickeln, der auf fette Oele zu deuten wäre.

4) Schwefelsäureprobe nach Ule. Es ist nothwendig, die vom Arzneibuch vorgeschriebenen Mengen genau innezuhalten. Bei Verwendung grösserer entsprechender Mengen von Balsam beobachtete Schlickum auch bei reinem Balsam ein Aufschäumen und Entwicklung von schwefliger Säure; treten diese Erscheinungen auch bei Verwendung der von der Pharmakopoe vorgeschriebenen Mengen auf, so liegt eine Verfälschung mit Copaivabalsam vor. Ist der nach dem Auswaschen und Auskneten mit Wasser erhaltene Harzkuchen weich und schmierig, so ist der Balsam mit fetten Oelen verfälscht.

Der mit reinem Balsam erhaltene Harzkuchen ist schwarz und allerdings an der Oberfläche violett und in ganz dünnen Lagen roth. Ist der Balsam mit Styrax verfälscht, so ist die Farbe in dünnen Lagen rothbraun. Diese Probe steht an Zuverlässigkeit gegen die meisten anderen erheblich zurück, da auch verfälschte Balsame sich oft genug völlig normal verhalten. Ein nach derselben probehaltig erfundener Balsam ist mit aller Sorgfalt weiter zu prüfen.

5) Probe mit Petroleumbenzin und Salpetersäure nach Hager. In einen Reagircylinder giebt man 2 g des Balsams und 8 g Petroleumbenzin, schüttelt recht kräftig um und giesst den Petrolätherauszug dann sofort ab. An die Wandung des Gefässes hat sich eine braune, schwerflüssige Masse angesetzt, die erst nach 1 bis 2 Minuten zusammenfliesst. Fliesst diese Masse sofort zusammen, so ist der Balsam verfälscht. Der Petrolätherauszug muss völlig klar sein; sollten also Tröpfchen der genannten Harzmasse in ihm herumswimmen, so muss man den Auszug filtriren oder durch ein Bäschen Watte giessen. Er soll fast farblos, höchstens gelblich gefärbt sein, ist er gelb bis braun gefärbt, oder trübe oder bildet er bald einen Bodensatz, so ist der Balsam verfälscht. Den Auszug verdunstet man nun auf dem Wasserbade. Nach dem Verdunsten des Aethers geben sich erhebliche Beimengungen von Terpentin, Styrax und Copaivabalsam leicht durch den Geruch zu erkennen. Nach dem Erkalten bringt man auf den Rückstand 5 Tropfen Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht, er soll dadurch (auch bei schwächerem Erwärmen) rein gelb gefärbt werden. Eine blaue bis grüne Farbe deutet auf Verfälschungen mit Styrax, Terpentin, Colophonium und Copaivabalsam. Enthält der Balsam nur 5 Proc. Styrax oder 2 Proc. Copaivabalsam, so ist die Farbe blau und geht allmählich in grün und endlich in gelbbraun über. Terpentin und Colophonium bewirken dieselbe Farbe, aber weniger intensiv. Bei Benzoë und Tolubalsam versagt die Probe.

Diese Probe ist als eine der genauesten und schärfsten zu bezeichnen. Es ist ihr sogar der Vorwurf zu grosser Schärfe gemacht worden, da angeblich ganz reine Balsame dieselbe nicht aushalten sollen. Die unbefriedigenden Resultate, die manche Analytiker erhalten haben, sind nur darauf zurückzuführen, dass dieselben ein nicht benzolfreies Petroleumbenzin verwendeten. In erster Linie ist das zu verwendende Petroleumbenzin nach dem Arzneibuch zu untersuchen.

Ausser diesen vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen sind noch einige andere Proben zu empfehlen:

6) Die Feststellung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl nach Kremel und Dieterich (cf. Balsamum Copaivae) und der Jodzahl.

Beckurts und Brüche (Arch. d. Ph. 1892) fanden:

Säurezahl: 42,4—63,2. Esterzahl: 155,0—206,8. Verseifungszahl: 218,2—259,6.  
Jodzahl: 38,01—56,30.

Wimmel (Bericht v. Caesar u. Loretz 1893) fand bei zwei zuverlässigen Proben:  
Säurezahl: 64,6 u. 70,0. Esterzahl: 183 u. 188. Verseifungszahl: 247,6 u. 258.  
Jodzahl: 70 u. 75.

Nach Gehe u. Co. soll bei sonst zuverlässigen Balsamen die Verseifungszahl bis auf 225 heruntergehen (vergl. oben bei Beckurts und Brüche). Unter allen Umständen sind diese Zahlen so schwankend, dass nur grobe Verfälschungen durch sie nachzuweisen sind.

Da bei dieser Prüfung die dunkle Farbe des im Alkohol gelösten Balsams die Erkennung der beginnenden Röthung beim Zusatz der Kalilauge erschwert, so ist es gut, die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung zu versetzen und die Endreaktion durch Entstehenlassen rother Ringe auf der Oberfläche sichtbar zu machen. Natürlich ist dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass schon beim Beginne der Arbeit an der Stelle, wo die Kalilauge einfliesst, rothe Färbung entsteht, die aber zuerst beim Umschütteln wieder verschwindet. Das Erkennen des Endes der Reaktion wird sehr erleichtert, wenn man die Phenoptaleinlösung etwas reichlich (1 bis 2 ccm) zusetzt.

7) Ueber die Denner'sche Probe zur Nachweisung von Benzoë und Styrax vgl. Pharm. Centralhalle 1887; Beckurts, Jahresbericht 1887.

8) In Vorstehendem ist auf Weingeist, der als Lösungsmittel der meisten Verfälschungen vorkommen kann, wenig Rücksicht genommen. Man erkennt ihn:

a) Indem man einige Gramm des Balsams mit der Vorsicht in ein Reagirglas bringt, dass man die Wandungen nicht benetzt, dann ein Körnchen spirituslöslichen

Fuchsin in die Röhre bis etwa 1 cm vor den Balsam schiebt und nun gelinde erwärmt. Sich dabei verflüchtigender Weingeist würde von dem Fuchsin lösen und rothe Tröpfchen erkennen lassen.

b) Beim Erhitzen des Balsams in einer Retorte allein oder mit Wasser würde Weingeist überdestilliren und in dem Destillat nachzuweisen sein, indem man demselben 5 Tropfen Kalilauge und etwas mit Jod gesättigter Jodkaliumlösung zusetzt und event. von Neuem Kalilauge zugiebt, bis die durch Jod gelb gefärbte Flüssigkeit wieder farblos geworden ist. Bei Gegenwart von Weingeist sammelt sich dann am Grunde der Flüssigkeit allmählich Jodoform an in kleinen Krystallen.

Mit Hilfe der bisher angegebenen Methoden wird es möglich sein, die Reinheit eines Perubalsams festzustellen, für weitere Untersuchungen verweisen wir auf die Arbeiten von Andrée, Arch. d. Pharm. 1885; C. Grothe, Pharm. Centralhalle 1883; Peter Mac Ewan, The Chemist and Druggist 1884; O. Schlickum, Arch. d. Pharm 1882; Gehe u. Co., Handelsber. 1895. April p. 4 (Bestimmung des Cinnamengehaltes); Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893. Für den praktischen Apotheker genügt die Nachweisung, dass eine Droge verfälscht sei, also den gesetzlichen Anforderungen nicht entspricht, und welcher Art das Verfälschungsmittel sei; eine Anleitung zur quantitativen Bestimmung der verschiedenen Verunreinigungen hat Schlickum in der oben aufgeführten Abhandlung gegeben.

**Aufbewahrung und pharmaceutische Verwendung.** Hier wäre nur zu wiederholen, was beim Copaivabalsam bereits gesagt wurde.

**Anwendung.** Der Perubalsam wird bei Entzündungen der Schleimhäute zu 0,2 bis 1,0 g in Pillen und Emulsionen angewendet, äusserlich besonders bei Krätze. Neuerdings wird er bei Tuberkulose, anscheinend nicht ohne Erfolg, angewendet. Bei der Schwierigkeit, absolut zuverlässigen Balsam zu bekommen, ist vorgeschlagen, an seiner Stelle eine Mischung der Ester mit freier Zimmtsäure zu verwenden. Verbreitet ist seine Benutzung als billigerer Ersatz der Vanille in Chokoladen etc., jedoch wird er hier durch das künstliche Vanillin und das aus ihm dargestellte Cinnamon verdrängt.

## Balsamum tolutanum.

**Tolubalsam. Resina tolutana. Baume de Tolu. Balsam of Tolu.**

Das erhärtete Harz der *Toluiifera Balsamum*. Braunrothe, krystallinische, leicht zu gelblichem Pulver zerreibliche Masse von feinem Wohlgeruche und aromatischem, säuerlichem, nur wenig kratzendem Geschmacke.

Tolubalsam löst sich in Weingeist zu einer blauen Lackmuspapier röthenden Flüssigkeit und wird auch von Chloroform und Kalilauge klar aufgelöst, nicht aber von Schwefelkohlenstoff. Kocht man 1 Th. Balsam unter starkem Schütteln oder Rühren fünfmal mit je 10 Th. Wasser, so erhält man ungefärbte Filtrate, in welchen nach dem Erkalten Krystalle erscheinen. Kocht man aber zum sechsten Male, unter Zusatz von 1 Th. gebranntem Kalk, so liefert der Balsam ein gelbes Filtrat; wird dieses mit Salzsäure angesäuert, so erscheinen nach der Abkühlung Krystalle, welche sich in 10 Th. siedendem Wasser auflösen und in der Kälte wieder anschliessen.

**Geschichtliches.** Der Tolubalsam wird zuerst im 16. Jahrhundert von Monardes erwähnt, der bereits anführt, dass er in der Provinz Tolu, zwischen Cartagena und



Nomen Dei gesammelt werde. „Rother indischer Balsam“ der Mainzer Taxe von 1618, *Balsamum americanum resinum* in der Görlitzer Taxe von 1629 und ähnliche Bezeichnungen dürften auf ihn zu beziehen sein. Unter dem Namen *Balsamus (sic!) tolutanum* erscheint er 1699 in der Frankfurter Taxe.

**Vorkommen und Gewinnung.** *Toluwifera Balsamum*, L. (Papilionaceae-Sophoreae), Fig. 85, ist ein ansehnlicher, bis 27 m hoher Baum mit langem Stamm, der im nördlichen Theil von Südamerika einheimisch ist.

Man gewinnt den Balsam im untern Gebiete des Magdalenenstromes, besonders bei Turbaco, Las Mercedes und Plato, längs des Flusses bis Mompox, auch wohl bei Tolu, ferner westlich von diesen Gegenden in den Wäldern zwischen dem Cauca und dem Sinu, der südwestlich von Santjago de Tolu mündet. Man versieht den Stamm an zahlreichen Stellen mit V-förmigen Schnitten, die man am unteren Ende aushöhlt, und an deren Mündung man eine kleine Kalebasse (Concolito, daher Balsamo de Con-



Fig. 85. Zweig von Toluwifera Balsamum, L.  $\frac{1}{16}$  mal. Gr. (nach Baillon).

colito) befestigt. In anderen Gegenden lässt man den Balsam am Stamm herabsickern und fängt ihn auf an den Boden gelegten Blättern einer Calathea oder Maranta auf. Die sekundäre Rinde des Baumes enthält keine Sekretbehälter. Der Balsam ist ein pathologisches Produkt (cf. Bals. peruvian.) und entsteht erst in Folge der Verletzungen der Rinde. Der aufgefangene Balsam wird in zusammengeinähte Häute gefüllt und in den Hafenorten in Blechbüchsen umgefüllt. — Die Zufuhren nach New-York betrugen 1889 24000 kg.

**Beschreibung und Eigenschaften.** Der frische Balsam ist zähflüssig, von Konsistenz des Terpentins, braungelb, in dünnen Schichten durchsichtig und ohne Krystalle. In diesem Zustande kann er einige Jahre verharren und ge-

langt auch so in den Handel. Allmählich aber geht seine ganze Masse in einen krystallinischen Zustand über, durch welche Eigenthümlichkeit er sich u. A. vom Perubalsam unterscheidet. Das Arzneibuch schreibt die feste Form vor, obschon dieselbe manchen Verfälschungen (Colophonium) mehr ausgesetzt ist, wahrscheinlich, weil der Balsam dann keinen Veränderungen mehr unterworfen ist, wogegen die Brit., Gall. und Ph. U. S. den weichen, halbfliessigen Balsam fordern. Die Farbe ist nicht ohne Weiteres als braunroth zu bezeichnen, sondern fällt auch in's Gelbbraune. Von der krystallinischen Struktur überzeugt man sich leicht, wenn man ein Stückchen auf dem Objektträger vorsichtig erwärmt, mit dem Deckgläschen zerdrückt, allmählich erkalten lässt und, am besten mit dem Polarisationsmikroskop, untersucht. Der Geruch ist ein sehr angenehmer und feiner, der Geschmack aromatisch, wenig kratzend. Spez. Gewicht des krystallinischen Balsams ungefähr 1,2; er erweicht bei 30° und schmilzt bei 60 bis 65°. Der Geschmack ist wenig sauer, wogegen die weingeistige Lösung deutlich sauer reagirt. Er löst sich leicht und vollständig in Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform, Kalilauge, mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, weniger in Aether, kaum in flüchtigen Oelen, nicht in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff (vgl. Prüfung). Säurezahl 100—127. Esterzahl 26,7 und 58,7. Verseifungszahl 153,9 und 159,3 (nach Kremel.) Nach Dieterich Säurezahl 114,8, Esterzahl 40,5 Verseifungszahl 155,3.

**Bestandtheile.** Der Tolubalsam enthält 7,5 Proc. einer öligen, aromatisch riechenden Flüssigkeit, die aus Benzoësäure-Benzylester und Zimmtsäure-Benzylester besteht, ferner 12—15 Proc. Zimmtsäure und Benzoësäure im freien Zustande und 0,05 Proc. Vanillin. Die Hauptmenge, das Harz, ist ein Ester eines gerbstoffartigen Harzalkohols, des Toluresinotannols  $C_{17}H_{15}O_5$ , mit der Zimmtsäure und Benzoësäure (Oberländer, Arch. d. Ph. 1894. p. 559). Ueber die Möglichkeit, dass der Tolubalsam und der Perubalsam von demselben Baume stammen und der letztere seine Verschiedenheit nur dem zu seiner Gewinnung angewandten Schwelungsprocess verdankt, siehe bei Bals. peruvian.

**Prüfung.** Man verfälscht den Tolubalsam mit Colophonium, und es ist für diese und ähnliche Zusätze in erster Linie sein Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff wichtig, welches ihn, wie das Arzneibuch angiebt, nicht, dagegen Colophonium löst. Ein ganz unverdächtigter Balsam ergab mit Schwefelkohlenstoff einen schwach gelb gefärbten Auszug, der verdampft den angenehmen Geruch des Balsams erkennen liess. Danach würde Schwefelkohlenstoff doch eine geringe Menge lösen und event. ein grösserer Rückstand nach dem Verdunsten auf Verfälschungen schliessen lassen. Nach Gehe & Co. (Handelsber. 1891, April, p. 10) löst Schwefelkohlenstoff von unverdächtigem Balsam 20 Proc., grössere Mengen würden zunächst auf Colophonium zu deuten sein.

Kocht man 1 Th. Balsam unter starkem Schütteln oder Rühren fünfmal mit je 10 Th. Wasser aus, so erhält man ungefärbte Filtrate, aus welchen sich nach dem Erkalten Krystalle ausscheiden. Diese Krystalle sind die im Tolubalsam in freiem Zustande vorhandene Benzoësäure und Zimmtsäure. Kocht man den Rückstand zum sechsten Male mit Wasser unter Zusatz von 1 Th. gebranntem Kalk aus, so erhält man, weil das Calciumhydroxyd Farbstoff in Lösung bringt, ein gelbgefärbtes Filtrat; wird dieses mit Salzsäure angesäuert, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, welche in 10 Th. siedendem Wasser löslich sind und nach dem Erkalten dieser Lösung wieder anschliessen.

Diese letzteren Krystalle bestehen gleichfalls aus Benzoësäure und Zimmtsäure, aber sie stellen diejenigen Mengen dieser Säuren dar, welche vorher in Form von Estern im Balsam enthalten waren. Diese Ester werden durch das Kochen mit Calciumhydroxyd verseift.

**Aufbewahrung** in Porzellangefässen, grössere Vorräthe auf der Materialkammer, am besten in Blechgefässen. Auch der trockne Balsam fiesst etwas zusammen.

**Anwendung.** Der Tolubalsam erscheint nach einer Pause (Ph. G. I.) wieder unter den officinellen Arzneimitteln. Seine medicinische Verwendung ist eine unbedeutende. Er genießt einigen Ruf als auswurfbeförderndes Mittel und ist in neuester Zeit vielfach mit Kreosot zusammen in den Sommerbrodt'schen Kapseln verwendet. Ausserdem wird er gegen Krätze empfohlen. Dagegen ist seine Verwendung in der Parfümerie des feinen Wohlgeruchs wegen eine sehr ausgedehnte.

## Benzinum Petrolei.

**Petroleumbenzin. Benzin. Petroleumäther. Petroläther. Petroleo-Benzinum. Petroleo-Aether. Aether Petrolei. Essence de pétrole. Naphte de pétrole. Benzine. Pétroléine. Gaxoline. Cerosolene. Rhigolene. Sherwood-oil.**

Farblose, nicht fluorescirende Antheile des Petroleums, von 0,64 bis 0,67 spez. Gewichte, zwischen 55 und 75° übergehend, von starkem, nicht unangenehmem Geruche, in der Kälte nicht erstarrend, leicht zu entzünden.

Mischt man 1 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. rauchender Salpetersäure und schüttelt nach der Abkühlung 2 Th. Petroleumbenzin mit den Säuren, so darf sich die Mischung kaum färben und den Bittermandelölgeruch nicht annehmen.

**Geschichtliches.** Die Pharm. Germ. I. hatte als *Aether Petrolei* die zwischen 40 bis 65° C. übergehenden, als *Benzinum Petrolei* die zwischen 65 bis 90° C. destillirenden Antheile des Petroleums recipirt. Pharm. Germ. II. hatte nur ein Destillationsprodukt des Petroleums aufgenommen, das *Benzinum Petrolei*, unter welchem sie die zwischen 55 und 75° C. überdestillirenden Antheile des Petroleums verstand. Das Arzneibuch führt die nämliche Substanz unter dem gleichen Namen auf.

Bezüglich der Nomenklatur der aus dem Rohpetroleum zu gewinnenden Destillationsprodukte herrscht eine derartige Verwirrung, dass es nothwendig sein wird, zunächst eine Klarstellung dieser Verhältnisse zu versuchen.

**Theoretisches.** Den Produktionsgebieten nach unterscheidet man besonders zwei Sorten von Erdöl: Amerikanisches und Kaukasisches. — Das amerikanische Erdöl enthält vorzugsweise Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe  $C_n H_{2n+2}$ , das kaukasische Erdöl enthält vorzugsweise Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_n H_{2n}$ . Dieselben gehören jedoch nicht zur Aethylenreihe, sondern sie sind Wasserstoffadditionsprodukte von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Beispielsweise sind in dem kaukasischen Erdöl der Kohlenwasserstoff  $C_8 H_{12}$  = Hexahydrobenzol  $C_6 H_6 \cdot H_6$ , der Kohlenwasserstoff  $C_7 H_{14}$  = Hexahydrotoluol  $C_7 H_8 \cdot H_6$ , der Kohlenwasserstoff  $C_8 H_{16}$  = Hexahydroxytol enthalten  $C_8 H_{10} \cdot H_6$  u. s. w.

Davon abgesehen bestehen beide Erdölsorten aus einem Gemisch der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe, deren Trennung bisher noch nicht möglich gewesen ist.

Bevor das Erdöl seiner wichtigsten Verwendung, derjenigen zu Beleuchtungszwecken, zugeführt werden kann, muss es von den leichtflüchtigen Antheilen durch fraktionirte Destillation befreit werden.

In Deutschland darf seit dem 1. Januar 1883 im gewöhnlichen Verkehr nur solches Petroleum feilgehalten und verkauft werden, welches im Abel'schen Prüfer unter 760 mm Druck erst von 21° C. an brennbare Dämpfe entwickelt. Andere Staaten schreiben andere Apparate und andere Entzündungspunkte vor.

Um diesen Vorschriften nachzukommen, muss, wie gesagt, das Erdöl fraktionirt destillirt werden. Von den hierbei gewonnenen Fraktionen kommen namentlich die niedrig siedenden unter sehr verschiedenen Namen in den Handel, im Allgemeinen aber unterscheidet man die nachstehend aufgeführten Fraktionen:



Namen	Siedepunkt	Spez. Gewicht	Anwendung
<b>Cymogen</b> , gasförmig, durch Comprimiren verdichtet	0°	—	Dient zur Kälteerzeugung bei der künstlichen Bereitung von Eis.
<b>Rhigolen</b> , durch Kältemischung verdichtet	18,0°	0,600	Bisweilen als Anästheticum benutzt.
<b>Petroleumäther</b> , Keroselen, Gasäther, Rhigolen, Sherwoodoil	40—70°	0,65—0,66	Dient als Lösungsmittel für Kautschuk und Oele, als Anästheticum und zur Kälteerzeugung.
<b>Gasoline</b> , Gasolene, Canadol, Neolin	70—90°	0,66—0,69	Zur Extraktion von Fetten aus Samen, zum Entfetten von Wolle, zur Leuchtgasbereitung.
<b>Benzin</b> , Naphtha, Safety oil, Danforth's Oil.	80—110°	0,69—0,70	Als Fleckenreinigungsmittel und zu Heizzwecken.
<b>Ligroine</b>	110—130°	0,71—0,73	Zum Brennen in Ligroinlampen und zur Bereitung von Leuchtgas.
<b>Putzöl</b> , sog. künstliches Terpentinöl	130—150°	0,73—0,75	Zum Putzen von Maschinentheilen, Verdünnen von Oelfarben (in der Wachtuchfabrikation).
<b>Leuchtpetroleum</b> , Burning-oil, Kerosen, Kerosin, Oleophin, Australöl, Standard oil	150—250°	0,75—0,85	Als Leuchtpetroleum.
<b>Schmieröl</b> , Möhringsöl, Lubricatingöl	250—300°	0,85—0,90	Als Schmiermittel, zur Gasbereitung und zur Darstellung von Paraffin.
<b>Paraffinöl</b> , Vaselineöle, Cosmoline	über 300°	0,90—0,93	Desgl.

Fast jede Fabrik hat für ihre Produkte andere Bezeichnungen, so dass man sich mehr an die Eigenschaften (spez. Gewicht und Siedepunkt) als an die Namen halten muss.

Zu beachten ist, dass das Arzneibuch ausdrücklich das Destillationsprodukt des Petroleums verwendet wissen will. Das sog. „Lignit-Benzin“, welches bei der Destillation von Braunkohlen gewonnen wird und einen wenig angenehmen Geruch besitzt, ist vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Es muss endlich darauf hingewiesen werden, dass in Frankreich unter „Benzine“ in der Regel der von uns Benzol genannte Kohlenwasserstoff,  $C_6H_6$  verstanden wird.

**Reinigung** des Petroleumbenzins. Für chemische Zwecke oder wegen eingetretener Verharzung in Folge langer Lagerung oder zur Verbesserung des Geruches wird zuweilen eine Reinigung gefordert. Dieselbe besteht darin, dass man 1 kg des Benzins zuerst mit 50 bis 100 g konzentrierter Schwefelsäure oder doppelt soviel Englischer Schwefelsäure kräftig durchschüttelt, nach einer Stunde dekanthirt, um dann das Dekanthat noch mit  $\frac{1}{20}$  Vol. verdünnter Aetznatronlauge kräftig durchzuschütteln und nun einer Rektifikation aus dem Wasserbade zu unterwerfen. Dass wegen Feuergefährlichkeit hierbei Vorsicht nöthig ist, übersehe man nicht.

**Eigenschaften** des Petroleumbenzins. Dasselbe ist eine völlig farblose, klare, durchsichtige, nicht fluorescirende, leichtflüssige und leichtbewegliche, auch sehr leicht und völlig flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, entfernt an Brennpetroleum erinnerndem Geruche und weder von bitterem, noch brennendem, noch theerartigem, vielmehr mildem, schwach ätherartigem Geschmacke. Spez. Gewicht 0,640—0,670. In Berührung mit Luft nimmt das Petroleumbenzin Sauerstoff auf und bildet Substanzen, welche einen höheren Siedepunkt und ein höheres spezifisches Gewicht haben, auch die Ursache davon sind, dass altes Benzin beim Abdunsten auf Papier einen Fettfleck hinterlässt, welcher im Laufe einer halben bis ganzen Stunde nicht verschwindet,

während frisches Petroleumbenzin einen in einer Minute verschwindenden Fleck erzeugt<sup>1)</sup>. Frisch gewonnenes Petroleumbenzin siedet zwischen 50 und 80° C., älteres zwischen 60 und 100°.

Petroleumbenzin ist ein Lösungsmittel für fette und flüchtige Oele, mit denen es sich in allen Verhältnissen mischen lässt (die Mischung mit Ricinusöl<sup>2)</sup> theilt sich in 2 Schichten mit verschiedenem Oelgehalte.)

Zu seiner Lösung erfordert es 5–6 Th. 90proc. Weingeist, während es sich mit absolutem Weingeist in allen Verhältnissen klar mischen lässt. Dagegen löst Petroleumbenzin 90proc. Weingeist nur in geringen Spuren auf. Es ist ferner klar mischbar in allen Verhältnissen mit Chloroform, Aether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

Mit konc. Schwefelsäure geschüttelt, mischt es sich nicht und färbt diese auch nicht, oder unter Schütteln nach Verlauf von 2 Minuten höchstens gelblich.

Es ist ein Lösungsmittel für feste und flüssige Fette, Kautschuk, Asphalt, Terpentin (letztere Lösungen sind nicht ganz klar und scheiden unbedeutende Flöckchen ab). Kolophon, Dammar, Mastix löst es nur zum grössten Theile und langsam, nicht löst es Copal, Schellack, Körnerlack, Bernstein.

Rosanilin, Karmin, wasserlösliches Indigoblau werden von Petroleumbenzin (und anderen Benzenen) nicht gelöst. Pikrinsäure löst es in höchst unbedeutender Menge, ohne eine gelbe Farbe anzunehmen (Lignit-Benzin löst Pikrinsäure nur in unbedeutenden Spuren, während Benzol sie leicht löst und sich damit gelblich bis gelb färbt). Alle Benzine lösen Salicylsäure, auch Phenolphthalein.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Petroleumbenzin der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen der gesättigten Reihe, hauptsächlich aus Pentan  $C_5H_{12}$  und aus Hexan  $C_6H_{14}$ .

**Aufbewahrung.** Da sich Petroleumbenzin an der Luft merklich oxydirt, es auch leicht entzündlich ist, so liegt es nahe, dass es in gut verstopften, nur bis zu  $\frac{3}{4}$  des Inhaltes angefüllten Gefässen unter denselben Vorsichtsmassregeln wie der Aether (S. 227) an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muss. Starke Glasflaschen von circa 0,5 Liter Fassungsvermögen mit gutem Korkstopfen geschlossen (Glasstopfen sind hier ganz unpassend, da sie weniger dicht schliessen), sind als Vorrathsgefässe am geeignetsten. Ist es gefordert, bei Licht einzufassen oder abzuwägen, so vergesse man nicht, dies unter Leuchtung mit einer Davy'schen Sicherheitslampe niemals aber bei frei brennendem Lichte vorzunehmen. Die Verbrennung eines Gemisches von Petroleumbenzindampf mit atmosphärischer Luft erfolgt mit einer doppelt so starken Detonation als beim Aether. Man sei also vorsichtig! Für Petroleumbenzin ist übrigens auch ein Vorrathsgefäss aus Weissblech zulässig. Wegen der Lagerung grösserer Vorräthe beachte man die bestehenden Polizeivorschriften.

**Prüfung.** Das Arzneibuch verlangt, dass das Petroleumbenzin farblos und nicht fluorescirend sei, dass es das spez. Gewicht 0,64–0,67 besitze und zwischen 55 und 75° übergehe. Letztere Forderung wird sich aus den schon entwickelten Gründen nicht in allen Fällen erfüllen lassen. Der Geruch sei nicht unangenehm; hierauf ist Gewicht zu legen, weil Braunkohlenbenzin in Folge beigemengter Schwefelverbindungen in der Regel einen etwas unangenehmen Geruch besitzt. In der Kälte soll es nicht erstarren, wodurch sich das Petroleumbenzin vom Benzol unterscheidet, welches unter 0° zu Krystallen erstarrt, die bei + 6° schmelzen.

Mischt man 1 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. rauchender Salpetersäure und schüttelt nach der Abkühlung 2 Th. Petroleumbenzin mit den Säuren, so darf sich die Mischung kaum färben und den Bittermandelölgeruch nicht annehmen.

<sup>1)</sup> Auch der Umstand, dass bei chemischen Arbeiten der benutzte Petroläther trotz öfterer Rektifikation aus dem Wasserbade immer wieder einen bei 100° nicht flüchtigen Rückstand hinterlässt, ist auf Sauerstoffaufnahme aus der Luft zurückzuführen.

<sup>2)</sup> Ricinusöl lässt sich überhaupt mit Mineralölen nicht mischen.

Diese, gegen einen zufälligen Gehalt an Benzol sich richtende Prüfung bedarf einer weiteren Verständigung. Lässt man auf rauchende Salpetersäure Benzol einwirken, so entsteht unter Dunkelfärbung der Mischung das durch den bittermandelölarartigen Geruch charakterisirte Nitrobenzol (Mirbanöl)  $C_6H_6 + HNO_3 = H_2O^1 + C_6H_5NO_2$ .

Liegt in der That ein reines Petroleumbenzin vor, so verläuft die Prüfung sehr einfach: Man trägt unter Umrühren die abgewogene Menge Schwefelsäure in die abgewogene Menge Salpetersäure ein, mischt nach dem Erkalten die abgewogene Menge Petroleumbenzin hinzu und schüttelt durch. In diesem Falle kann man diese Prüfung in einem Glasstopfengefässe ausführen. Da das Petroleumbenzin im chemischen Sinne *parum affinis* ist, so wird eine Reaktion nicht stattfinden. Ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ist immer gelb gefärbt; es wird daher diese Färbung auch beim Schütteln mit Petroleumbenzin bestehen bleiben, nur darf sie nicht viel intensiver werden, als diejenige der Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischung an sich.

Ganz anders werden sich die Verhältnisse gestalten, sobald ein benzolhaltiges Benzin zur Prüfung vorliegt. Würde man dieses in den angegebenen Gewichtsverhältnissen einfach zusammenmischen wollen, so könnte man die unangenehmsten Ueberraschungen erleben durch den Eintritt einer höchst stürmischen Reaktion. Es empfiehlt sich daher, die vorgeschriebene Menge Petroleumbenzin tropfenweise mit besonderer Vorsicht in das erkaltete Säuregemisch einzutragen und diese Reaktion in einem Probirglase auszuführen. Völlig benzolfreies Benzin existirt kaum im Handel. Man wird daher bei dieser Prüfung eine schwache Dunkelfärbung, sowie das Auftreten eines an Bittermandelöl erinnernden Geruches in Kauf nehmen müssen, überhaupt zu beachten haben, dass diese Reaktion sich nur gegen grobe Verwechslungen von Benzin mit Benzol richten soll.

Zur Prüfung auf Lignitbenzin erhitzt man eine Mischung von 4 Volum des Benzins mit 1 Vol. weingeistiger Ammoniakflüssigkeit und etwas Silbernitrat durch Einstellen in ein Becherglas mit heissem Wasser einige Minuten bis zum Sieden. Es darf unter diesen Umständen kein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid entstehen. Lignitbenzol enthält stets Schwefelverbindungen, welche unter diesen Umständen Silbersulfid bilden.

**Wirkung und Anwendung.** In zerstäubtem Zustande auf die Haut gebracht, erzeugt Petroleumbenzin Kältegefühl und Gefühllosigkeit. In Dampfform eingeathmet, bewirkt es Schlaf und Bewusstlosigkeit, auch rauschähnliche Zustände.

Man benutzt es äusserlich in zerstäubtem Zustande als Kälte-Anästheticum (Simpson), mit fetten Oelen gemischt als Einreibung bei rheumatischen Schmerzen (Wunderlich). Die Angaben über die innere Anwendung des Petroleumbenzins (gegen Darmtrichinen etc.) beruhen zumeist auf Verwechslung mit Benzol (welches die Franzosen, wie schon bemerkt, Benzin nennen.)

Die technische Anwendung des Petroleumbenzins ist eine sehr ausgedehnte. Man benutzt es als Fleckenreinigungsmittel, als Lösungsmittel für Fette und Oele etc. Zu empfehlen ist es auch als Tödtungsmittel für kleine Insekten (Motten), Würmer, Wanzen. Doch lasse man bei allen diesen Verwendungen niemals die grosse Gefährlichkeit ausser Acht. Es empfiehlt sich, das in der Receptur sowohl wie im Handverkaufe abzugebende Petroleumbenzin stets mit der Signatur **Vorsicht! feuergefährlich!** zu bezeichnen.

**Vorsicht.** Durch Benzinbrände werden alljährlich zahlreiche Menschenleben sowie erhebliche Antheile des Nationalvermögens vernichtet. Man überlasse das Hantiren mit grösseren Benzinmengen nicht Lehrlingen oder Hausdienern. Der Apotheker kann bei etwa eintretendem Schaden sehr empfindlich (wegen Fahrlässigkeit) zur Rechenschaft gezogen werden.

<sup>1)</sup> Der Schwefelsäurezusatz ist lediglich vorgeschrieben, um das entstandene Wasser zu binden.



## Benzoë.

**Benzoë.** Benzoinum. Resina Benzoë. Asa dulcis. Benzoëharz. Benzoin. Gum Benzoin. Gum Benjamin.

Aus Siam kommendes Harz in flachen oder gerundeten, braunen, innen weissen Stücken, welche, im Wasserbade erwärmt, einen sehr angenehmen Geruch, bei stärkerem Erhitzen stechende Dämpfe abgeben. Von 5 Theilen Weingeist wird Benzoë in gelinder Wärme aufgelöst. Das Filtrat giebt mit Wasser eine milchige, wohlriechende, blaues Lackmuspapier röthende Flüssigkeit. Erwärmt man 1 Theil Benzoë mit 10 Theilen Schwefelkohlenstoff, so erweicht sie. Aus dem farblosen Filtrate krystallisirt in der Kälte Benzoësäure heraus.

**Geschichtliches.** Ibn Batuta, der grösste Reisende der Araber, der in der Mitte des 14. Jahrhunderts einen grossen Theil von Asien besuchte, erwähnt unter den Produkten der Insel Sumatra, damals Klein Java genannt, „Luban djawi“, d. h. Weihrauch von Java, aus welchem Namen durch Banjawi, Benjui und Benzui „Benzoë“ entstand. Die Bekanntschaft des Abendlandes mit der Benzoë lässt sich bis 1461 zurückverfolgen, in welchem Jahre der ägyptische Sultan dem Dogen von Venedig mit anderen Kostbarkeiten 30 Rotoli Benzoë schenkte.

1521 findet sie sich unter den in Venedig häufiger vorkommenden Drogen. 1571 findet sie sich in der Esslinger Arzneitaxe als „Asa dulcis“. Die Chemiker des 16. Jahrhunderts stellten durch trockene Destillation das Oleum Benzoës dar und bemerkten bei dieser Gelegenheit wiederholt das Auftreten von Krystallnadeln der Benzoësäure. Turquet de Mayerne aus Genf (1573—1655) lehrte die Darstellung der Säure durch Erhitzen des mit Sand gemengten Harzes und Sublimation in eine darüber gestülpte Düte.

**Abstammung.** Die Sumatra-Benzoë ist das Harz des *Styrax Benzoin Dryander* (Benzoin officinale Hayne) Familie der Styracaceae (Fig. 86). Der Benzoë-Storaxbaum ist mittelhoch mit mannsdickem Stamm und ansehnlicher Krone. Die kurz gestielten Blätter sind eiförmiglänglich, zugespitzt, oberseits schwach glänzend und kahl, unterseits weissfilzig. Die Zweige sind bräunlichfilzig. Ebenfalls weissfilzig sind die aus Trauben zusammengesetzten rispigen Blütenstände. Die 5zähligen Blüten haben lanzettliche Kronenblätter, die aussen ebenfalls weissfilzig wie der Kelch, innen rothbraun und kahl sind. Die Staubblätter sind röhrig verwachsen. Die Frucht enthält nur einen röthlich-kastanienbraunen Samen mit 6 helleren Längsstreifen.

Der Baum ist heimisch auf Java und Sumatra und wird auch auf beiden Inseln kultivirt, er liefert vom 6. bis 20. Jahr Benzoë. Ob die vom Festlande Hinterindiens, an der Grenze von Tonquin, kommende Siam-Benzoë, die officinelle Sorte, ebenfalls von *Styrax Benzoin* stammt, ist zweifelhaft. Nach Holmes steht diese Art der genannten mindestens sehr nahe. (Pharm. journ. and trans. 1883.) — Dieser Unsicherheit wegen ist vom Arzneibuch eine bestimmte Stammpflanze gar nicht angegeben.

Zur Gewinnung des Harzes macht man in die Rinde Einschnitte, aus welchen der weisse Harzsaft ausfliesst, der bald zur besten Mandelbenzoë erstarrt. Das Harz älterer Bäume ist mehr braun und massig. Die schlechtesten Sorten gewinnt man nach dem Fällen der Bäume. Tschirch hat in Java die sehr auffallende Beobachtung gemacht, dass der Baum ursprünglich weder Sekretbehälter noch ein Sekret enthält. Erst bei Verwundung des Baumes fliesst nach einiger Zeit das Harz aus, welches also als ein pathologisches Produkt der Verletzung anzusehen ist, nach der sich in der Rinde alsdann auch lysigene Höhlen unregelmässiger Gestalt bilden. (Sitzungsber. d. Ges. naturforsch. Freunde zu Berlin 1889. Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1888.)

Die rohe Waare wird meist in Blöcken nach den Häfen gebracht, hier an der Sonne oder in heissem Wasser erweicht und in Kisten gefüllt.

**Handelssorten und Beschreibung.** Man unterscheidet im Handel verschiedene Sorten der Benzoë, die man danach gruppirt, ob sie nur Benzoësäure oder neben derselben auch Zimmtsäure enthalten:

## a) Nur Benzoësäure enthaltend:

1. Siam-Benzoë. Gelangt seit ungefähr 1853 nach Europa. Die am höchsten geschätzte Sorte. Sie besteht aus einer schön braunen, etwas durchscheinenden Grundmasse, die mehr oder weniger hellere gefärbte, oft fast weisse „Mandeln“ einschliesst (Benzoë amygdaloides). Die beste Sorte besteht, von geringen Verunreinigungen durch Holz und Rinde abgesehen, ausschliesslich aus solchen losen „Mandeln oder Thränen“ (Benzoë in lacrymis seu granis). Der Wortlaut des Arzneibuches zeigt, dass nur diese Sorte in lacrymis als die officinelle anzusehen ist. Die Thränen sind auf dem Bruch milchweiss, wachsartig oder glasglänzend. Sie sind spröde, im Munde erweichend, in der Wärme von vanilleartigem Geruch, bei 75° schmelzend, wogegen die gewöhnliche Sorte erst bei 90° schmilzt, auch reicher an Benzoësäure ist. Spez. Gewicht 1,16 bis 1,17, nach Hager 1,235. Neuerdings kommt diese Sorte auch halbweich in den Handel.

2. Calcutta-Benzoë, Block-Benzoë (Benzoë in sortis, Benzoë in massis) besteht aus grossen, porösen, rothbraunen Massen, die mit kleineren, hellen Thränen durchsprängt sind und zahlreiche Pflanzentrümmer enthalten. Spez. Gewicht 1,10—1,12.

3. Palembang-Benzoë, eine neue, sehr billige Sorte, die sich zur Herstellung der Benzoësäure, aber nicht zur direkten pharmaceutischen Verwendung eignen soll (Saalfeld, Arch. f. Pharm. 1880).

b) Zimmtsäure enthaltend. Geruch mehr styraxähnlich.

1. Sumatra-Benzoë. Sie gelangt in grossen viereckigen Blöcken in den Handel, welche aussen Eindrücke von Matten zeigen und besteht aus matt-grauröthlicher Grundmasse mit zahlreichen, weissgelblichen Mandeln. Geringere Sorten sind mit viel Rinde verunreinigt. Der Schmelzpunkt der Mandeln liegt bei 85°, derjenige der Grundmasse bei 95°.

2. Penang-Benzoë oder Storax-Benzoë, von besonders feinem und eigenthümlichem Geruch. Sie bildet braune Massen ohne Mandeln und wird augenscheinlich durch Zusammenschmelzen gewonnen; sie ist meist porös und enthält viele Unreinigkeiten. Als Stammpflanze wird *Styrax subdenticulata* Mix. vermuthet. Spez. Gewicht nach Hager 1,145—1,155.



Fig. 86. *Styrax Benzoin* Dryander.

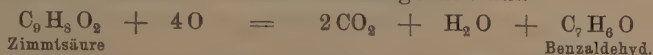
1. Blüthenzweig. 2. Blüthe längs durchgeschnitten. 3. Diagramm der Blüthe. 4. Frucht, deren obere Hälfte abgetragen ist, um den gefurchten Samen zu zeigen. 5. Staubgefäss von innen. 6. Same, längs durchgeschnitten (nach Karsten).

Eligenshaften. Die Benzoë ist in Chloroform sehr wenig, in Aether nur zum Theil, in Weingeist bis auf fremde Beimengungen, wie Rinde, völlig löslich. 1 Th. Benzoë erfordert 5 Th. 90procentigen Weingeist zur vollständigen Lösung. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser wird eine weissmilchige Flüssigkeit gebildet (*Lac virginale*), aus welcher sich in der Ruhe das Harz ausscheidet. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich karminroth, mit Wasser vermischt, färbt sich die Flüssigkeit dunkelviolett oder lila. Beckurts fand bei der Siam-Benzoë: Säurezahl 147, Esterzahl 53, Verseifungszahl 200, Jodzahl 68, für Sumatra-Benzoë: Säurezahl 114, Esterzahl 173, Verseifungszahl 59, Jodzahl 57.

**Bestandtheile.** Den grössten Theil der Siam-Benzoë macht das Harz aus. Dasselbe ist ein Gemenge zweier Ester der Benzoësäure mit zwei Harzalkoholen, dem weissen Benzoresinol  $C_{16}H_{26}O_2$  und einem braunen, dem Siarresinotannol  $C_{12}H_{14}O_3$ . Das Harz enthält 38,2 Proc. Benzoësäure, 5,1 Proc. Benzoresinol und 56,7 Proc. Siarresinotannol. Ausserdem enthält die Siam-Benzoë freie Benzoësäure, 1,5 Proc. Vanillin, und einen öligen Bestandtheil, der ein Benzoësäureester ist, dessen Alkohol noch unermittelt ist (Lüdy, Pharm. Centralhalle 1893, S. 443).

**Prüfung.** Das Arzneibuch lässt nur die aus Siam kommende Benzoë zu, verlangt also ein von Zimmtsäure freies Harz. Zur Prüfung auf Zimmt-

säure, die in der Sumatra-Benzoë in grösserer Menge als Ester, in geringerer frei vorkommt, zerreibt man 3 bis 4 g des Harzes mit kaltem Wasser zu einem Brei, setzt mehr Wasser zu, erwärmt bis fast zum Kochen und filtrirt heiss. Das Filtrat wird bei sehr geringer Wärme auf 7 bis 9 g eingeeengt, dann bis zum Kochen erhitzt und mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd versetzt. Ein Bittermandelölgeruch (Benzaldehyd) beweist die Gegenwart von Zimmtsäure. Auch kann man die Benzoë zu Pulver zerreiben, erwärmen und mit Chromsäure versetzen. Es tritt bei Gegenwart von Zimmtsäure dann ebenfalls ein Bittermandelölgeruch auf.



Den Prüfungen, die das Arzneibuch vorschreibt, ist kaum etwas hinzuzusetzen. Die Fähigkeit der mit Wasser gemischten alkoholischen Lösung, Lackmuspapier zu röthen, verdankt sie der in ihr enthaltenen Benzoësäure. Es sei erwähnt, dass die oben aufgeführte Palembang-Benzoë, in alkoholischer Lösung mit Wasser vermennt, keine gleichmässig milchige Flüssigkeit giebt, sondern sofort Flocken abscheidet. — Bei der Behandlung der Siambenzoë mit Schwefelkohlenstoff erhielt Hirschsohn 50 Proc. Lösliches und aus diesem 30 Proc. Krystalle, wogegen aus der Sumatrabenzoë nur geringe Mengen sich lösten.

100 Th. in Alkohol gelöste Benzoë müssen mindestens 6,6 g wasserfreies Natriumkarbonat, in Wasser gelöst, sättigen, was ungefähr 15 Proc. Benzoësäure entspricht.

**Anwendung.** Die Benzoë wird selten an Stelle der Benzoësäure in Pillen und Emulsionen oder als Tinktur gegen Katarrhe der Luftwege gegeben. Ausser zur Darstellung der Benzoësäure wird sie besonders zu kosmetischen und Räuchermitteln verwendet. Neuerdings setzt man sie ihres angenehmen Geruches und ihrer schwach desinficirenden Eigenschaften wegen in der Pharmacie dem Schweineschmalz und dem Talg zu. S. auch *Adeps benzoatus* S. 214.

## Bismutum subnitricum.

**Basisches Wismutnitrat. Wismutsubnitrat. Wismuthydriumnitrat. Basisches salpetersaures Wismut. Wismutweiss. Bismuthum subnitricum. Bismutum hydrico-nitricum. Magisterium Bismuthi. Sousazotate de bismuth. Magistère de bismuth. Sousnitrate de bismuth. Blanc de bismuth. Subnitrate of bismuth. White pearl ash. Magistery of bismuth.**

1 Th. grob gepulvertes Wismut wird in zuvor auf 75 bis 90° erhitzte 5 Th. Salpetersäure von 1,2 spez. Gewichte ohne Unterbrechung in kleinen Mengen eingetragen, und die gegen das Ende sich abschwächende, heftige Einwirkung durch verstärktes Erhitzen der Wismutlösung unterstützt. Letztere wird nach mehrtägigem Stehen klar abgossen und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Krystalle werden mit wenig salpetersäurehaltendem Wasser einige Mal abgespült; hierauf wird 1 Th. derselben mit 4 Th. Wasser gleichmässig zerrieben und unter Umrühren in 21 Th. siedendes Wasser eingetragen.

Sobald der Niederschlag sich ausgeschieden hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem



Ablaufen des Filtrates mit einem gleichen Raumtheile kaltem Wasser nachgewaschen und nach Ablauf der Flüssigkeit bei  $30^{\circ}$  ausgetrocknet.

Weisses, mikrokrySTALLINISCHES, sauer reagirendes Pulver.

Bei  $120^{\circ}$  verliere es 3 bis 5 von 100 Gewichtstheilen und hinterlasse beim Glühen, unter Entwicklung gelbrother Dämpfe, auf 100 Theile 79 bis 82 Theile Wismutoxyd.

0,5 g basisches Wismutnitrat lösen sich in der Kälte in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure ohne Entwicklung von Kohlensäure klar auf. Ein Theil dieser Lösung, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, gebe ein farbloses Filtrat. Ein zweiter Theil, mit mehr Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, gebe ein Filtrat, das nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt.

Wird 1 g basisches Wismutnitrat bis zum Aufhören der Dampfbildung erhitzt, nach dem Erkalten zerrieben und in 3 ccm Zinnchlorürlösung gelöst, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

0,5 g, in 5 ccm Salpetersäure gelöst, geben eine klare Flüssigkeit, welche, mit 0,5 ccm Silbernitratlösung versetzt, höchstens opalisirend getrübt, sowie durch 0,5 ccm einer mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnten Baryumnitratlösung nicht verändert werde. Mit Natronlauge im Ueberschusse erwärmt, darf das Präparat Ammoniak nicht entwickeln.

**Geschichtliches.** Gegen Ende des 17. Jahrhunderts verkaufte Nicolas Lemery Wismutmagisterium als ein Geheimmittel gegen Magenkrampf, Migräne und andere Nervenleiden. 1786 brachte Odier zu Genf das Mittel wieder in Gebrauch, es gerieth aber wieder in Vergessenheit. Einige Jahre später wurde die Bereitungsmethode zwar bekannt, aber man hielt es für Wismutoxyd, bis 1802 Valentin Rose in Berlin und Bucholz in Erfurt die richtige Zusammensetzung nachwiesen. Bis 1840 war das basische Wismutnitrat stark arsenhaltig. Seit dem Inkrafttreten der Pharm. Germ. I. wird ein arsenfreies Präparat gefordert, von welchem behauptet wird, dass ihm ein Theil der früher dem basischen Wismutnitrat nachgerühmten guten Wirkung abgehe.

Das Wismutmetall war schon den Alten bekannt, welche es jedoch mit Zinn oder Blei verwechselten. Basilius Valentinus im 15. und Agricola im 16. Jahrhundert haben es zuerst als ein von Zinn und Blei verschiedenes Metall erkannt. Letzterer nannte es Bisemutum, Paracelsus aber Wisemut.

**Darstellung.** Das im Handel vorkommende Wismutmetall ist in der Regel durch andere Elemente ziemlich stark verunreinigt. Für gewöhnlich enthält es ausser Wismut noch: Arsen, Antimon, Blei, Silber, Kupfer, Eisen. Nur das aus Peru stammende Wismut soll arsenfrei sein. Die hier am meisten in Betracht kommende Verunreinigung ist diejenige durch Arsen.

Die Vorschriften, welche gegeben wurden, um das Wismut von Arsen zu befreien: 1) Schmelzen mit Kaliumnitrat und 2) Schmelzen mit Natriumkarbonat + Schwefel, wobei das Arsen vollständig in die Schlacken übergehen soll, liefern, wie schon Rieker nachwies, nicht mit Sicherheit ein völlig arsenfreies Wismut. Es bleibt daher auch heute noch die Aufgabe: aus einem arsenhaltigen Wismutmetall ein arsenfreies, basisches Wismutnitrat herzustellen.

Ph. G. II. liess zu diesem Zwecke das Wismutmetall mit Natriumnitrat schmelzen, wobei Wismutoxyd und Arsensäure gebildet werden. Durch Behandeln mit Natronlauge sollte die Arsensäure aus dem Wismutoxyd so zu sagen herausgewaschen werden.

Da dieses Verfahren ziemlich umständlich war, so hat das Arzneibuch auf eine Bereitungsweise zurückgegriffen, welche von R. Schneider (Journ. pr. Ch. XX, 418) angegeben und von C. Schneider (Archiv d. Pharm. 1880, XIV, 109) empfohlen worden war, und welche gestattet, aus einem verhältnissmässig arsenreichen Wismut ein arsenfreies, basisches Wismutnitrat zu gewinnen.

Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist folgender: Trägt man arsenhaltiges Wismut in auf 75 bis 90° erwärmte Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht ein, so geht das Wismut als Wismutnitrat in Lösung, das Arsen aber wird zu Arsensäure oxydirt, welche mit dem vorhandenen Wismutnitrat = Wismutarseniat d. i. arsensaures Wismut bildet. Dieses Wismutarseniat ist in Salpetersäure sehr schwer löslich, in einer Lösung von Wismutnitrat, welche möglichst wenig freie Salpetersäure enthält, so gut wie unlöslich. Man ist also in der Lage, sämtliches Arsen durch Ueberführen in diese unlösliche Verbindung aus der Wismutnitratlösung zu entfernen. Man verfährt bei der Darstellung des Wismutnitrates zweckmässig wie folgt:

In einen nicht zu dünnwandigen Kolben von etwa 5 Liter Fassungsraum füllt man 2500 g Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht. Diesen Kolben setzt man schräg, in einem Winkel von etwa 50–55° zur Ebene, in ein Sandbad oder in ein Wasserbad ein und heizt langsam an. Sobald die Temperatur der Salpetersäure 80° erreicht hat, stellt man die Feuerung ab und beginnt nun 500 g Wismut einzutragen, welche man vorher zu einem groben Pulver zerstoßen hatte. Um den Kolben nicht zu gefährden, ist es zweckmässig, das Pulver durch Sieben von grösseren Stücken zu befreien.

Diese 500 g Wismutmetall trägt man mittels eines Löffels aus Porzellan in die auf 80° erwärmte Salpetersäure in kleinen Portionen ein. Die ersten eingetragenen Mengen von Wismut verursachen zunächst nur eine mässige Entwicklung fast ungefärbter Dämpfe. Sehr bald aber wird die Einwirkung stürmischer unter Entweichen düsterer, brauner Dämpfe von Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$ . Man regelt nun den Zusatz von Wismut in der Weise, dass man das Metall ohne grössere Pausen, aber eine neue Portion erst dann einträgt, wenn die vorher eingetragene fast gelöst ist. Die Menge des jedes Mal zuzusetzenden Wismuts bemisst man nach der Heftigkeit der eintretenden Reaktion. Wie man sich durch Einsenken eines Thermometers überzeugen kann, ist die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit gegen das Ende der Auflösung etwa 95°; sie ist also durch die bei der Reaktion entbundene Wärme erhöht worden. Wegen des massenhaften Auftretens von Stickstoffdioxid muss die ganze Operation unter einem gut wirkenden Abzuge vorgenommen werden. Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf das Metall etwas träge, so unterstützt man sie durch Erwärmen.

Man gelangt schliesslich zu einem Punkte, wo die Hauptmenge des Wismuts gelöst ist und nur ein geringer, grauweisser Bodensatz vorhanden ist, welcher aus Wismutmetall, Wismutarseniat und event. basischem Wismutnitrat besteht.

Man lässt nun erkalten, giesst die völlig erkaltete Lösung in eine entsprechend grosse, starkwandige Glasflasche<sup>1)</sup> und stellt diese nun bei mittlerer Temperatur so lange zur Seite, bis sich die Flüssigkeit völlig geklärt hat. Das kann in dem einen Falle längere, im anderen kürzere Zeit dauern.

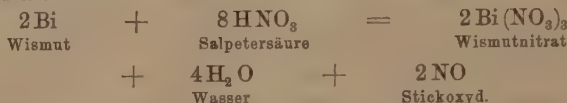
Das Arzneibuch schreibt nun vor, die geklärte Flüssigkeit einfach von dem Bodensatz abzugliessen. Es ist jedoch unbedingt zu empfehlen, die abgegossene Flüssigkeit auch noch zu filtriren, um kleine Mengen suspendirten Wismutarseniates sicher zu beseitigen. Die Filtration geht bei Benützung mittelgrosser Trichter und starken Filtrirpapiers ohne Schwierigkeit von Statten. An Stelle von Filtrirpapier kann man auch Collodiumwolle, Glaswolle oder mit Salpetersäure gewaschenen Asbest benutzen. Die klare Wismutnitratlösung wird nun durch Verdampfen in einer Porzellanschale zur Krystallisation gebracht. Zur Erzielung schöner Krystalle, welche sich später bequem abwaschen lassen, ist es nothwendig, den Punkt, wenn das Wismutnitrat zu krystallisiren beginnt, genau abzumessen. Man erreicht dies dadurch, dass man öfter eine kleine Probe auf Uhrgläser bringt und zusieht, ob sich Krystalle abscheiden. Ist dies der Fall, so setzt man die Schale 1–2 Tage an einem kühlen Orte zur Seite.

Nach dieser Zeit giesst man von den ausgeschiedenen Krystallen die Mutterlauge ab, dampft diese nochmals etwas ein und erhält nun eine weitere Menge Krystalle. Die

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich bei präparativen Arbeiten stets, Lösungen zum Absetzen in Glasflaschen umzugliessen, da die dünnwandigen Kolben allen möglichen Zufällen ausgesetzt sind.

Mutterlauge wird aufbewahrt, die vereinigten Krystalle aber bringt man in einen an seiner Ausflussöffnung mit etwas Asbest oder Collodiumwolle lose verstopften Trichter oder in ein Perforat aus Porzellan, lässt sie gut abtropfen und wäscht einige Male mit kleinen Mengen einer Mischung von 7 Th. Wasser und 2 Th. Salpetersäure nach. 2 Th. Wismut geben etwa 4 Th. dieser Krystalle, welche neutrales Wismutnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , sind.

**Chemie.** Die Auflösung des Wismutmetalles in Salpetersäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



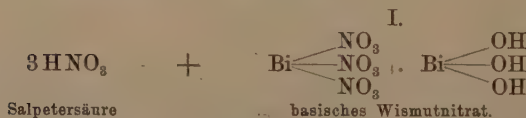
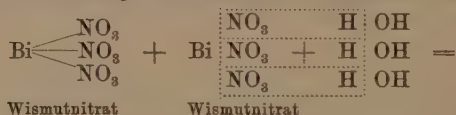
Das an sich farblose Stickoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft sofort zu Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  (= Untersalpetersäure), welches düstere, braune Dämpfe bildet.

Das neutrale Wismutnitrat  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert in grossen, farblosen, durchsichtigen triklinen Prismen. Es reagiert stark sauer, trotzdem es ein neutrales Salz ist, und schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, wobei zunächst basisches Wismutnitrat entsteht, welches schliesslich in Wismutoxyd übergeht.

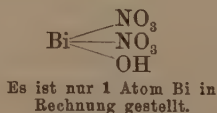
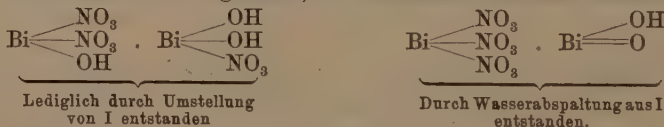
In salpetersäurehaltigem Wasser löst sich das neutrale Wismutnitrat ohne Veränderung auf. Durch reines Wasser aber wird es zersetzt, indem Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird und basische Wismutnitratre entstehen.

Die nähere Zusammensetzung dieser basischen Wismutnitratre ist abhängig von den Umständen (Konzentration und Temperatur, Dauer der Einwirkung); unter welchen das Wasser einwirkt.

Wenn man die Erklärung: Basische Salze sind neutrale Salze, verbunden mit dem zugehörigen Metalloxyd oder Metallhydroxyd, acceptirt, so würde der einfachste Ausdruck für das basische Wismutnitrat  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$  und die Entstehung dieser Verbindung in nachstehender Weise zu interpretiren sein:



Aus dieser einfachen, als I bezeichneten Formel werden nun in den Lehrbüchern durch Umstellung und durch Wasserabspaltung verschiedene, namentlich den Nichteingeweihten verwirrende Formeln gemacht, die schliesslich alle das Gleiche sagen, z. B.:



In der Regel wird dem Wismutsubnitrat die Formel:



zugeschrieben, indessen stimmt dieselbe für das Präparat des Arzneibuches nicht ganz, da sie einen Gehalt von 88 Proc.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verlangt.

In Wasser von gewöhnlicher Temperatur scheidet sich ein Wismutsubnitrat aus, welches etwa die Zusammensetzung  $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$  hat und in Folge längerer Berührung



mit Wasser in das noch basischere Salz  $\text{Bi}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$  übergeht. Dieser allmähliche Uebergang verursacht die Bildung grösserer Kryställchen (in Säulenform) und der Niederschlag wird grobkörniger und schwerer. Bei Fällung mit heissem Wasser dagegen wird dieser Uebergang schnell herbeigeführt, und man erhält ein feinkörnigeres und weit lockereres Präparat.

1 Th. der mit verdünnter Salpetersäure abgewaschenen Krystalle wird in einem aussen und innen sehr reinen porzellanenen Mixturmörser mit 4 Th. Wasser zerrieben und, zu einer gleichmässigen flüssigen Masse angerührt, alsbald in einen Topf aus Steingut<sup>1)</sup>, welcher 21 Th. kochend heisses Wasser enthält, in der Art geschüttet, dass man erst das Pistill und zum Schluss den Mörser in dieses Wasser untertaucht und abspült. Mit einem reinen hölzernen Stabe oder einem Glasstabe rührt man einige Zeit fleissig um und lässt bis zum halben Erkalten stehen. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, giesst man die noch wenig warme, klare Flüssigkeit ab (das Abgegossene hebt man aber auf) und bringt den Niederschlag auf ein doppeltes Papierfilter oder bei grösserer Menge auf ein farbloses, mit Wasser angefeuchtetes Sehtuch von Leinwand, wäscht nach dem Abtropfen der Flüssigkeit mit einem dem Niederschlag etwa gleichen Volumen Wasser nach, drückt den Krystallpulverbrei aus und trocknet ihn auf flachen Tellern ohne Papierunterlage an einem dunklen und vor Ammoniak und Schwefelwasserstoff geschützten Orte, dessen Temperatur  $30^\circ \text{C}$ . nicht überschreiten darf. Das Wasser, durch welches die Fällung erfolgt, muss fast kochend heiss sein. Der Niederschlag ist dann dicht, d. h. spezifisch schwer und setzt sich in kurzer Zeit und vollständig ab. Nach diesem ersten Absetzen erfolgt während des Erkaltes auf  $25^\circ \text{C}$ .

*k.Wn*

Fig. 87.

Wismutsubnitrat aus kalter Flüssigkeit gefällt.  
120-fache Vergr.

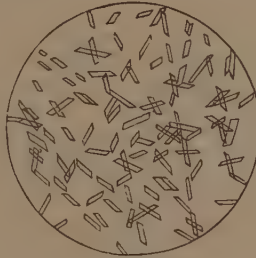
*w.Wn*

Fig. 88.

offic. Präparat,  
Wismutsubnitrat aus  $80-90^\circ \text{C}$ .  
heisser Flüssigkeit gefällt.  
120-fache Vergr.

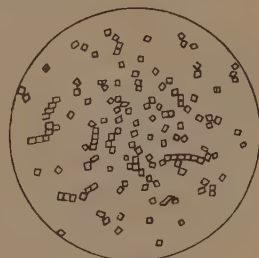
*h.Wn*

Fig. 89.

Wismutsubnitrat aus kochender heisser Flüssigkeit gefällt.  
120-fache Vergr.

immer noch eine Abscheidung, wenn auch nur eine geringe. Man kann also nicht sofort nach dem Absetzen des Niederschlages die Flüssigkeit abgiessen, wie die Vorschrift es fordert.

Das Auswaschen des Niederschlages soll, wie schon bemerkt ist, nur mit wenig Wasser geschehen, weil viel Wasser Zersetzung des Niederschlages und die Bildung einer noch basischeren Verbindung veranlasst. Damit das Präparat nicht Krystallwasser verliere, muss es bei  $30^\circ$  nicht überschreitender Wärme getrocknet werden. 10 Th. Wismutmetall geben, nach Vorschrift des Arzneibuches behandelt, circa 10 Th. Wismutsubnitrat aus.

Bedingung zur Erlangung eines vorschriftsmässigen Präparates ist strenge Befolgung der Vorschrift des Arzneibuches mit der soeben angegebenen Modifikation bezüglich der Zeit des Absetzenlassens. Die Selbstdarstellung im pharmaceutischen Laboratorium ist übrigens ohne materiellen Vortheil.

**Verwerthung der Abfälle.** Die letzte Mutterlauge von der Krystallisation, das saure Wasser, mit welchem man die Krystalle abwusch, die von dem Niederschlage

<sup>1)</sup> Für nicht zu grosse Menge kann man als Fällungsgefäss auch eine Porzellanschale benutzen. Wenn man die Fällung genau beobachtet, so sieht man, dass beim Eintragen des Wismutnitratbreies zunächst Auflösung und alsdann krystallinische Abscheidung des Subnitrates erfolgt.

abgesonderten Flüssigkeiten, versetzt man mit Natriumkarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion, sammelt den Niederschlag, übergiesst ihn noch feucht mit dünner Aetzkali- oder Aetznatronlauge im Ueberschuss, digerirt eine Stunde, wäscht ihn dann gut aus und trocknet ihn. Er besteht aus arsen- und bleifreiem Wismutoxyd. Enthielte er Kupfer- oder Silberoxyd, so muss man ihn noch mit Aetzammon behandeln. Dann lässt er sich zur Darstellung von Wismutsalzen verwenden.

**Eigenschaften.** Das officinelle, basische Wismutnitrat ist ein weisses, geruch- und fast geschmackloses, aus farblosen, mikroskopisch-kleinen, säulenförmigen Krystallen bestehendes Pulver von saurer Reaktion. Bis zu 120° erhitzt, verliert es seinen Wassergehalt (3 bis 5 Proc.); weiter erhitzt verliert es, ohne zu schmelzen, seinen Säuregehalt und wird zu gelbem Wismutoxyd. Die Bestandtheile sind Wismut, Salpetersäure und Wasser. Das Verhältniss dieser Stoffe in dem Präparate ist nicht immer ein und dasselbe. Der Wismutoxydgehalt variirt zwischen 79 bis 82 Proc.

**Aufbewahrung.** Wismutsubnitrat ist als saure Substanz vor dem Zutritte ammoniakalischer Luft zu schützen. Ein grau werdendes Präparat ist mit Silbernitrat oder Silberoxyd verunreinigt.

Bisweilen nimmt das Präparat im Verlaufe der Aufbewahrung einen deutlichen Geruch von salpetriger Säure an, welchen „kundige Patienten“ als Jodgeruch bezeichnen. Man muss alsdann das basische Wismutnitrat, in dünner Schicht ausgebreitet, bei lauer Wärme austrocknen.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktionen sind aufzufassen a) die saure Reaktion, b) der 3 bis 5 Proc. betragende Wasserverlust beim Erhitzen bis auf 120°, c) beim stärkeren Erhitzen das Auftreten gelbrother Untersalpetersäuredämpfe und d) ein 79 bis 82 Proc. betragender Rückstand von gelbem Wismutoxyd. Hierzu wären 2 g des Präparates zu verwenden und müsste sub b) 1,9 bis 1,94 Rückstand und sub d) 1,58 bis 1,64 Wismutoxyd verbleiben<sup>1)</sup>.

Die Prüfung auf Reinheit des Präparates umfasst folgende vorgeschriebenen Reaktionen:

1) die Prüfung auf Gegenwart von Erden und fremden Metallen. 0,5 g des Wismutsubnitrats soll man mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (bei 15 bis 16° C.) zusammenschütteln. In 10 bis 15 Minuten muss Lösung erfolgt sein. Ist dieselbe nicht völlig klar, so liegt eine Verunreinigung mit Blei vor. Dass beim Aufgiessen der verdünnten Schwefelsäure auf das Präparat keine Kohlensäureentwicklung stattfinden darf, ist zu beachten, denn sonst liegen Karbonate (des Wismuts, Magnesiums, Calciums etc.) vor, und wäre das Präparat vielleicht nach einer Vorschrift bereitet, nach welcher zur Abscheidung des Wismutsubnitrats Natriumkarbonat oder Ammoniumkarbonat zugesetzt wird.

Die Lösung des Wismutsubnitrats in der verdünnten Schwefelsäure muss ohne jede Wärmeanwendung und nur unter Schütteln erfolgen. Beim Erhitzen bis zum Aufkochen scheidet sich fast die ganze Menge Wismut als Subsulfat aus.

a) Einen Theil dieser schwefelsauren Lösung versetzt man nun mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit. Es entsteht eine milchige Trübung, und die Flüssigkeit muss ein farbloses Filtrat liefern. Ein bläulicher Farbenton deutet auf Kupfer.

b) Ein anderer Theil der schwefelsauren Lösung wird mit Wasser verdünnt, das Wismut durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas gänzlich ausgefällt und filtrirt. Das Filtrat darf beim Abdampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen (Erden, Alkalien).

2) Prüfung auf Arsen. 1 g basisches Wismutnitrat wird im Porzellantiegel durch Glühen in Wismutoxyd übergeführt. Löst man den erkalteten und zerriebenen Rückstand in 3 ccm Zinnchlorürlösung, so darf im Laufe einer

<sup>1)</sup> Die Fabrikanten erhöhen, wenn nothwendig, den Wismutoxydgehalt des basischen Wismutnitrates durch Zumischen von Wismuthydroxyd.

Stunde eine bräunliche Färbung, durch ausgeschiedenes metallisches Arsen verursacht, nicht eintreten. Hier ist besonders auf eine bräunliche Färbung zu achten, da Wismutoxyd sich in der Zinnchlorürlösung mit goldgelber Farbe auflöst.

3) Prüfung auf Chlor, Schwefelsäure und Ammoniak. 0,5 g basisches Wismutnitrat werden in 5 ccm Salpetersäure gelöst; die Lösung muss klar sein und auf Zusatz von 0,5 ccm Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt (Chlor in der Form des Wismutoxychlorids), sowie durch 0,5 ccm einer mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnten Baryumnitratlösung nicht verändert werden. (Weisse Trübung = Schwefelsäure.) Die Verdünnung der Baryumnitratlösung ist nothwendig, weil sich sonst Baryumnitrat ausscheiden kann, welches in konc. Salpetersäure schwer löslich ist. — Mit Natronlauge im Ueberschusse erwärmt, darf 1 g des Präparates Ammoniak nicht entwickeln, d. h. die entweichenden Dämpfe dürfen feuchtes rothes Lackmuspapier nicht bläuen. Die Gegenwart von Ammoniak würde zeigen, dass das Präparat unter Zuhilfenahme von Ammoniak oder Ammonkarbonat dargestellt wurde.

**Wirkung und Anwendung.** Die löslichen Wismutverbindungen wirken innerlich toxisch; dem so gut wie unlöslichen Wismutsubnitrat kommen toxische Eigenschaften kaum zu. Es wirkt äusserlich und innerlich adstringirend und wegen seiner Verwandtschaft zu Schwefel und vielen Verbindungen des letzteren desinficirend und desodorisirend.

Man wendet es an: Aeusserlich als Streupulver bei der Wundbehandlung, zu Einblasungen in den Kehlkopf, zum Desodorisiren jauchiger Wunden, besonders in Körperhöhlen (beruht auf Bildung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ); innerlich bei Dyspepsie, Magengeschwüren, Krebs, Brechdurchfällen, Darmgeschwüren.

Die Ausscheidung erfolgt bis auf Spuren durch die Faeces als Wismutsulfid; die Stühle sind daher schwarz gefärbt.

Die Quesneville'sche *Crème de bismuth*, welche als eine französische Spezialität Ruf hat, ist das frisch aus kalter Flüssigkeit gefällte, wenig ausgewaschene, noch feuchte Wismutsubnitrat. Es wird besonders gegen Diarrhöe zu 5 bis 10 g in 100 g Zuckersirup vertheilt, alle zwei Stunden ein Kaffeelöffel gegeben. Die Vorschrift zu dem in England vielgebrauchten *Liquor Citratis bismuthico-ammoniaci* findet man im Handb. d. pharmc. Praxis I, S. 607. Auf S. 613 desselben Werkes ist auch die Zusammensetzung der in England und Nord-Amerika vielgebrauchten Paterson'schen Pastillen und Pulver angegeben.

Wismutsubnitrat ist endlich auch wesentlicher Bestandtheil einiger Cosmetica, z. B., mit Schwefel kombinirt, einiger Haarfärbemittel. Die Anwendung von Wismutsalzen zu Haarfärbemitteln ist gestattet.

## Bismutum subsalicylicum.

**Basisches Wismutsalicylat. Wismutsubsaliicylat. Salicylsaures Wismut (basisches).**

**Salicylate de bismuth. Salicylate of Bismuth.**

Weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser und Weingeist fast unlöslich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung eines gelben Rückstandes verkohlend.

Beim Uebergiessen von 0,5 g basischem Wismutsalicylat mit einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 = 20) entsteht eine violette, beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser eine braunschwarze Färbung.

0,5 g basisches Wismutsalicylat mit 5 ccm Wasser geschüttelt, müssen ein Filtrat geben, welches blaues Lackmuspapier nicht sofort röthet.



Wird 1 g basisches Wismutsalicylat bis zur vollständigen Verkohlung schwach geglüht, der verbleibende Rückstand in Salpetersäure gelöst, die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampft, und der Rückstand abermals geglüht, so müssen mindestens 0,63 g Wismutoxyd zurückbleiben. Das so erhaltene Wismutoxyd wird in Salpetersäure gelöst, und die Lösung bis auf 20 ccm verdünnt. Je ein Theil dieser Lösung gebe weder mit Baryumnitrat-, noch mit Silbernitratlösung, noch mit 2 Raumtheilen verdünnter Schwefelsäure eine Veränderung. Ein weiterer Theil jener Lösung gebe, nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, ein farbloses Filtrat. Ein fernerer Theil derselben liefere nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoffwasser ein Filtrat, welches nach dem Eindampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt.

Wird 1 g basisches Wismutsalicylat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Werden 0,2 g basisches Wismutsalicylat mit 1 ccm Schwefelsäure übergossen, und wird die Mischung alsdann mit 2 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf eine braune Zone nicht entstehen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Gut charakterisirte Salze der Salicylsäure mit dem Wismut sind erst verhältnissmässig spät dargestellt worden. 1884 beschrieben Jaillet und Ragouci zwei basische Wismutsalicylate. 1886 wurde ein basisches Wismutsalicylat durch Vulpian zur therapeutischen Verwendung empfohlen und in Deutschland insbesondere durch Solger eingeführt. Eine Vorschrift zur Erlangung eines konstanten Präparates gaben 1893 B. Fischer und B. Grützner.

**Chemie.** Die Salicylsäure hat die Formel  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix}$ . Da sie nur eine Karboxylgruppe besitzt, so ist sie auch als einbasische Säure aufzufassen. Das normale oder neutrale Wismutsalicylat wird demnach die Formel



haben müssen. Nach Beckurts erhält man dieses Salz wie folgt:

Man löst 2 Mol. (968 Th.) neutrales Wismutnitrat in der gerade hinreichenden Menge verdünnter Salpetersäure, fällt diese Lösung durch eine schwach alkalische Lösung von 6 Mol. (1008 Th.) Natriumsalicylat, wäscht den Niederschlag durch Dekanthiren so lange aus, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Salpetersäure mehr giebt, und trocknet bei 40°. Er erhielt ein Präparat mit 37,3%  $Bi_2O_3$ , während sich für die obige Formel 37,48%  $Bi_2O_3$  berechnen.

Das Arzneibuch hat indessen nicht dieses neutrale Salz, sondern ein basisches Wismutsalicylat bestimmter Zusammensetzung aufgenommen. Ueber die Darstellung solcher basischer Wismutsalicylate liegen folgende Angaben vor:

Jaillet und Ragouci beschrieben zwei angeblich gut charakterisirte Wismutsalicylate:

sog. saures Wismutsalicylat,  $Bi(C_6H_5O_3)_3Bi(OH)_3 + 3H_2O$ , mit einem Gehalte von rund 50 Proc.  $Bi_2O_3$

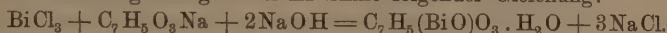
und sog. basisches Wismutsalicylat,  $Bi(C_6H_5O_3)_3Bi_2O_3$ , mit einem Gehalte von rund 76 Proc.  $Bi_2O_3$ .

Das erstere wird dargestellt durch Fällen von 1 Th. krystallisirtem Wismutnitrat mit einer durch Natronlauge schwach alkalisch gemachten Lösung von 2 Th. Natriumsalicylat in Wasser. Wäscht man dieses Präparat mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaktion nicht mehr giebt, so erhält man das oben als „basisches Wismutsalicylat“ bezeichnete Salz.

Wolff empfahl, eine Lösung von Wismutnitrat in einer Mischung von Glycerin mit der doppelten Menge Wasser in eine concentrirte Lösung von Natriumsalicylat zu giessen. Die neben dem Wismutsalicylat sich bildenden: Natriumnitrat, freie Salpetersäure und freie Salicylsäure werden durch Auswaschen mit heissem Wasser, sowie mit Weingeist entfernt. Er beschreibt das erhaltene Wismutsalicylat als ein körniges Pulver.

H. Causse fand, dass die Chloride des Natriums und Ammoniums die dissociirende Wirkung des Wassers auf die Wismutsalze verhindern und dass diese Salze die vollständige Neutralisation der in Wismutlösungen enthaltenen freien Säure durch kohlensaures Wismut oder Wismutoxyd gestatten, was ihn zu folgender Darstellung von basischem Wismutsalicylat führte:

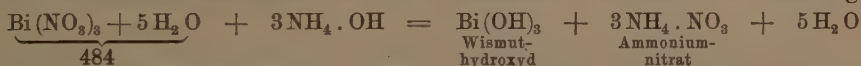
Man löst 35 g Wismutoxyd in 40 ccm concentrirter Salzsäure, mischt mit 500 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung und neutralisirt sodann die freie Säure durch Einführung von soviel Wismutoxyd oder Wismutkarbonat, als die Lösung aufnehmen kann, oder indem man eine gesättigte Lösung von Soda und Kochsalz zufügt, bis der Niederschlag nicht mehr gelöst wird. Andererseits giebt man in 500 ccm Kochsalzlösung 9 g Aetznatron und 22 g Natriumsalicylat, filtrirt und lässt die Lösung in die des Wismutsalzes fliessen. Die Umsetzung erfolgt dann im Sinne folgender Gleichung:



Das mit etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser ausgewaschene Wismutsalicylat ist krystallinisch und bildet kleine mikroskopische Prismen.

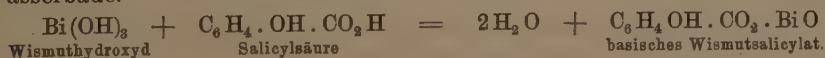
Es hat sich nun herausgestellt, dass beim Arbeiten nach den Angaben von Jaillet und Ragouci kein stärker basisches Wismutsalicylat erhalten werden kann als ein solches, welches etwa 63 % Wismutoxyd beim Glühen hinterlässt. Ein solches kann man zwar nach den Angaben von Jaillet und Ragouci sowie nach Wolff (die Vorschrift von Causse ist für die Praxis nicht brauchbar) erhalten. Vortheilhafter aber arbeitet man nach den von B. Fischer und B. Grützner gemachten Angaben (Arch. d. Pharm. 1893, 680).

**Darstellung.** Man löst 484 g krystallisirtes Wismutnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , unter Zusatz einer gerade hinreichenden Menge Salpetersäure<sup>1)</sup> in der 12 bis 15fachen Menge Wasser und giesst diese, wenn nöthig filtrirte Lösung unter Umrühren in ein etwa gleich grosses Volumen verdünnten Ammoniaks (oder Natronlauge oder Kalilauge) ein und sorgt dafür, dass auch zu Ende der Fällung noch ein kleiner Ueberschuss von Alkali vorhanden ist. Nach der Gleichung



hat sich nun Wismuthhydroxyd gebildet. Man rührt noch einige Zeit gut durch, um die Zersetzung des Wismutnitrates sicher zu Ende zu führen, lässt dann absetzen und hebt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit mittels eines Hebers ab. Man kann sie nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure eindampfen und so auf Ammoniumnitrat<sup>2)</sup> verarbeiten. Der Niederschlag selbst wird nunmehr durch Dekanthiren mit eisenfreiem Wasser und unter möglichster Vermeidung von Verlusten so lange gewaschen, bis das Waschwasser auch nicht die geringste Reaktion auf Salpetersäure mehr giebt.

Ist dieser Punkt erreicht, so spült man das Wismuthhydroxyd mit lauwarmem destillirten Wasser in eine völlig saubere Porzellanschale, giesst noch soviel warmes destillirte Wasser hinzu, dass eine dünne Milch entsteht, fügt nun 138 Th. Salicylsäure hinzu und erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade.



<sup>1)</sup> Für Uebungsarbeiten im kleinen Maassstabe kann man an Stelle der Salpetersäure auch verdünnte Essigsäure zum Auflösen des Wismutnitrates wählen, nur kann die Lauge dann nicht so gut verwerthet werden.

<sup>2)</sup> Hatte man zur Fällung Natronlauge oder Kalilauge benutzt, so kann man die Lauge natürlich auf Natronsalpeter oder Kalisalpeter verarbeiten.

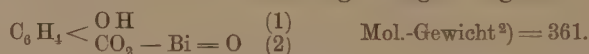
Wismuthydroxyd und Salicylsäure vereinigen sich während des Erwärms im Sinne obiger Gleichung zusehends zu einem Krystallmagma von basischem Wismutsalicylat. Die Umsetzung ist beendet, wenn aus dem Filtrat beim Erkalten sich Salicylsäure nicht mehr in Krystallen abscheidet.

Man sammelt alsdann den Niederschlag auf einem Tuche, wäscht mit kleinen Mengen lauwarmen, destillirten Wasser 3 bis 4 mal nach, trocknet auf porösen Unterlagen, schliesslich bei etwa 75°, also im Trockenschranke.

Die Ausbeute ist quantitativ. Da die ganze Darstellung höchst einfach ist und keine besonderen Vorrichtungen erfordert, auch die Nebenprodukte verwertbar sind, so ist die Selbstbereitung des basischen Wismutsalicylates nicht bloss zu Uebungszwecken, sondern sogar als rentabel zu empfehlen.

**Eigenschaften.** Das durch Fällung von Wismutsalzlösungen mit Natriumsalicylat erhaltene basische Wismutsalicylat ist ein weisses, amorphes, leicht stäubendes Pulver. Das aus Wismuthydroxyd mit Salicylsäure wie angegeben erhaltene Präparat bildet ein lockeres, elektrisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als aus prismatischen Krystallen bestehend erweist. Beide Arten sind natürlich zur therapeutischen Verwendung zugelassen, wenn das Arzneibuch auch nur das amorphe Präparat beschreibt. Es ist geruchlos und so gut wie geschmacklos. In Wasser ist es nahezu unlöslich; wird es aber mit Wasser längere Zeit in Berührung gelassen oder damit erhitzt, so spaltet es freie Salicylsäure ab unter Uebergehen in ein basischeres Salz. Zu gleicher Zeit aber geht etwas Wismutsubsalicylat in Lösung, denn das Filtrat reagirt nicht bloss sauer, sondern es giebt auch beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine braune Färbung bez. Fällung von Wismutsulfid. Zieht man es mit kaltem Alkohol aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten einen geringen Rückstand, in welchem sich Salicylsäure und Spuren von Wismut nachweisen lassen.

Die Formel des vom Arzneibuche aufgenommenen basischen Wismutsalicylates ist, wie sich aus dem unter Darstellung Gesagten ergibt:



Hieraus berechnet sich der theoretische Gehalt an Wismutoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zu 64,26 %.

Die einzelnen Bestandtheile des Salzes lassen sich unschwer nachweisen: Trägt man eine Messerspitze des basischen Wismutsalicylates in 10 ccm einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 = 20) ein, so entsteht eine violette Färbung (Reaktion der Salicylsäure). — Uebergiesst man eine Messerspitze des Salzes mit 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser, so werden die einzelnen Partikelchen braunschwarz gefärbt durch Bildung von Wismutsulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . — Erhitzt man das Salz in einem Porzellantiegel (Platintiegel würden durch Bildung einer leicht schmelzenden Wismutlegirung zerstört werden), so zersetzt es sich unter Verkohlungs und hinterlässt schliesslich einen durch Anwesenheit von Wismutoxyd gelb gefärbten Rückstand. (Reaktionen des Wismuts.)

Die angeführten Reaktionen zeigen, dass eine Verbindung der Salicylsäure mit Wismut vorliegt. Ob es gerade das vom Arzneibuche geforderte basische Wismutsalicylat der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{BiO}$  ist, darüber giebt lediglich die Bestimmung des Wismutoxydgehaltes Aufschluss, welche unter Prüfung näher behandelt ist.

**Prüfung.** Dieselbe erstreckt sich auf die Feststellung des Gehaltes an Wismutoxyd, ausserdem lässt das Arzneibuch prüfen auf: freie Salicylsäure, Chlor, Schwefelsäure, Blei, Kupfer, Alkalien, bez. alkalische Erden, Arsen, Salpetersäure. Die Prüfung ist wie folgt auszuführen:

1) Man schüttelt 0,5 g basisches Wismutsalicylat mit 5 ccm Wasser in einem Probirrohr mehrere (5–10) Sekunden kräftig durch und filtrirt sofort

<sup>2)</sup>  $\text{Bi} = 208.$



durch ein bereitgestelltes, vorher genässtes Filter ab. Das Filtrat darf auch empfindliches Lackmuspapier (von E. Dieterich) nicht röthen, widrigenfalls enthält das Präparat freie Salicylsäure. Nothwendig ist es, nach kurzem Schütteln sofort abzufiltriren, weil bei längerem Stehen des Präparates mit Wasser, wie schon bemerkt wurde, freie Salicylsäure abgespalten wird. In der Regel wird sogar das Filtrat durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt, doch verlangt dies das Arzneibuch nicht ausdrücklich.

2) Man glüht einen Porzellantiegel von 25 bis 30 ccm Fassungsraum gut aus und lässt ihn im Exsikkator erkalten. Alsdann wägt man den Tiegel, schüttet etwa 1 g basisches Wismutsalicylat ein und wägt nochmals. Die Differenz beider Wägungen ist als Gewicht des in Arbeit genommenen Salzes zu notiren.

Hierauf bringt man den beschickten Tiegel in ein Metalldreieck und erhitzt zunächst mit sehr kleiner Flamme. Das Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung. — (Die Verkohlung muss ruhig vor sich gehen; tritt schiesspulverähnliches Abbrennen ein, so enthält das Präparat Salpetersäure bez. Wismutnitrat.) Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man stärker, schliesslich mit voller Flamme unter Schrägstellen des Tiegels.

Der Verbrennungsrückstand besteht aus Kohle, Wismutoxyd und metallischem Wismut. Erwünscht ist es, dass die Kohle zunächst völlig verbrenne. Ist dies der Fall — und zwar sieht alsdann der Rückstand graugelb aus —, so lässt man erkalten und übergiesst den völlig kalten Rückstand mit 3 bis 4 ccm kalter Salpetersäure. Zunächst lässt man einige Zeit in der Kälte stehen, dann bringt man den Tiegel auf ein schwach erwärmtes Wasserbad und erwärmt so lange ganz mässig (um Spritzen zu verhüten), bis alles Wismutoxyd und metallisches Wismut in Lösung gegangen ist. Man dampft alsdann die Lösung ein, verjagt das Krystallwasser und den Ueberschuss von Salpetersäure durch Erhitzen über einer kleinen, mit der Hand bewegten Flamme und erhält zum Schluss den Tiegelboden etwa 5 Minuten in Rothgluth. Dann lässt man im Exsikkator erkalten und wägt. Zur Kontrolle glüht man nochmals 5 Minuten und wägt wiederum. Beide Wägungen dürfen nicht mehr als um 1 bis 2 Milligramme untereinander differiren.

1 g basisches Wismutsalicylat muss hierbei mindestens 0,63 g oder 63 Proc. Wismutoxyd geben. Der theoretische Gehalt beträgt 64,26; etwas weniger als diese letztere Zahl wird natürlich wegen des wenn auch geringen Feuchtigkeitsgehaltes zu erwarten sein. — Der Glührückstand wird nicht weggeschüttet, sondern weiter untersucht.

3) Man löst also das sub 2 erhaltene Wismutoxyd in 3 bis 4 ccm Salpetersäure und verdünnt die Lösung bis auf 20 ccm. Von diesen benutzt man zu jeder der folgenden Prüfungen zweckmässig je 4 ccm. a) Die Lösung werde durch Zusatz von Baryumnitrat nicht verändert. Man kocht zweckmässig auf; eine entstehende Trübung oder ein weisser Niederschlag würde Schwefelsäure anzeigen. — b) Sie werde durch Zusatz von Silbernitratlösung nicht verändert; opalisirende Trübung würde Salzsäure anzeigen. Beide Säuren können dadurch in das Präparat gelangt sein, dass Wismutsulfat oder Wismutchlorid als Ausgangsmaterial benutzt wurde. — c) Man füge das doppelte Volumen verdünnter Schwefelsäure hinzu, schüttele um und beobachte sogleich und nach 1 Stunde: es darf weder eine weisse Trübung, noch ein solcher Niederschlag sich zeigen, andernfalls ist Blei zugegen, welches eine nicht seltene Verunreinigung des käuflichen Wismuts bildet. — Hat man bei den Proben sub a—c eine Trübung oder einen Niederschlag erhalten, so berücksichtige man, dass diese möglicherweise nur von basischen Wismutsalzen herrühren können, versuche also, ob die Niederschläge nicht doch durch Zusatz von mehr Salpetersäure wieder in Lösung gehen. — d) Einen weiteren Theil übersättige man mit Ammoniak. Das von dem ausgeschiedenen Wismuthydroxyd gewonnene Filtrat muss farblos sein. Blaufärbung zeigt Kupfer an. Die Beobachtung ist so an

zustellen, dass man das Probirglas, welches das Filtrat enthält, über ein Stück weisses Papier hält und durch die ganze Höhe der Schicht durchsieht. — e) Das letzte Fünftel der Lösung versetze man mit starkem Schwefelwasserstoffwasser oder besser noch, man leite Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Wismutsulfids dampfe man das Filtrat in einem Glasschälchen auf dem Wasserbade ein. Es darf keine wägbare Menge eines glühbeständigen Rückstandes hinterbleiben. Als nicht mehr wägbare ist eine weniger als 0,005 g betragende Menge anzusehen. Ein solcher Rückstand wird in der Regel aus Natriumverbindungen bestehen, die von der Bereitung mit Natriumsalicylat herkommen. Will man seine Natur genauer feststellen, so wäre er zunächst mit Flammenreaktionen zu prüfen.

4) Wird 1 g basisches Wismutsalicylat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine braune bis dunkelbraune Färbung nicht eintreten. Arsen, welches ein regelmässiger Begleiter des käuflichen Wismuts ist. (Vergl. S. 404.) — Man kann auch 1 bis 2 g des Präparates wie sub 2 im Porzellantiegel verbrennen und die schwefelsaure oder salzsaure Lösung des Wismutoxydes im Marsh'schen Apparate prüfen.

5) Man bringt in ein trockenes Probirglas 0,2 g basisches Wismutsalicylat, übergiesst mit 1 ccm konc. Schwefelsäure und mischt durch Schütteln. Schichtet man alsdann auf das Gemisch 2 ccm Ferrosulfatlösung, so darf eine braune Zone nicht entstehen. Eine solche zeigt Salpetersäure an, die als Wismutsubnitrat zugegen sein würde.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann als Stickoxyd nach dem Schulze'schen Verfahren erfolgen, wie dieses für die gleiche Bestimmung im Trinkwasser üblich ist. Die früher im Handel befindlichen Präparate enthielten bis zu 30 Proc. Wismutsubnitrat.

**Aufbewahrung.** Obgleich das basische Wismutsalicylat nach unseren Erfahrungen in reinem Zustande nicht lichtempfindlich ist, hat man doch Lichtschutz für das Präparat vorgeschrieben. Man bewahre es also in gelben oder geschwärzten Gefässen auf.

**Anwendung.** Das basisch salicylsäure Wismut wurde 1886 durch Vulpian, in Deutschland durch Solger empfohlen und hat sich sehr rasch eingebürgert. Man giebt es Erwachsenen mehrmals täglich zu 0,5—1,0 g in Pulverform bei verschiedenen Leiden des Magens oder Darmes (Diarrhöen), auch bei Typhus. Der Werth des Mittels liegt darin, dass es vom Magen und Darm gut vertragen wird und auch Kindern längere Zeit hindurch gegeben werden kann. Der Erfolg ist zum Theil der spezifischen Wirkung des Wismuts, zum Theil derjenigen der Salicylsäure zuzuschreiben. Tagesgaben von 12 g wurden ohne Störung vertragen. Im Darm findet eine Spaltung statt. Das Wismut wird, von kleinen, zur Resorption gelangenden Mengen abgesehen, als Wismutsulfid ausgeschieden. Die Abscheidung der Salicylsäure erfolgt durch den Urin, zum Theil als Salicylursäure.

Aeusserlich ist es als Ersatzmittel des Jodoforms bei eiternden Wunden, Geschwüren versucht worden, ohne bisher rechten Eingang gefunden zu haben.

Der Verkauf des Wismutsubsalicylates als Heilmittel in Drogenhandlungen ist untersagt.

## Bolus alba.

Weisser Thon. Thon. Weisser Bolus. Argilla. Bol blanc. White bole.

Weissliche, zerreibliche, abfärbende, durchfeuchtet etwas zähe, im Wasser zerfallende, aber nicht lösliche, erdige Masse, welche hauptsächlich aus wasserhaltigem Aluminiumsilicat besteht.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure darf ein Aufbrausen nicht stattfinden, und beim Abschlämmen ein sandiger Rückstand nicht bleiben.

**Allgemeines.** Unter dem Namen Bolus (Bol, lemnische Erde, Sphragid) wurden früher Thone verstanden, welche man als Malerfarben und zu medizinischen Zwecken benutzte.

In der Mineralogie bezeichnet man als Bolus die mehr oder weniger fettig anzuühlenden, schwach fettglänzenden, auf dem Strich glänzenden, in muschelige, scharfkantige Stücke brechenden Thone, welche, in's Wasser geworfen, unter Zerknistern in eckige Stücke und endlich in eine feinerdige, plastische Masse zerfallen.

Das Arzneibuch sagt, der Bolus solle im Wesentlichen aus kiesel-saurer Thonerde bestehen und beim Uebergiessen mit Salzsäure nicht aufbrausen. Daraus ergibt sich, dass das vom Arzneibuch geforderte Präparat eigentlich Kaolin, d. h. Porzellan-erde ist.

Der Name „Bolus“ stammt von dem altgriechischen  $\beta\acute{\alpha}\lambda\omicron\varsigma$ ,  $\eta$  = Erdscholle, Klump.

**Gewinnung.** Den zum pharmaceutischen Gebrauche zu verwendenden Bolus gewinnt man, indem man möglichst reine Porzellanerde (Kaolin) einem Schlämmp-rocess unterwirft, um die beigemengten erdigen Bestandtheile zu entfernen. Enthält das Rohprodukt ausser Sand auch noch kohlen-saure Erden (Calciumkarbonat), so wird es vor dem Schlämmen von diesen durch Behandeln mit etwa 5procentiger Salzsäure befreit.

Den geschlämmten Bolus sammelt man auf einem Colatorium, presst schwach aus und trocknet bei 50—60° C.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist der Bolus im Wesentlichen Aluminiumsilicat von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; er ist ein neutraler, d. h. weder saurer noch basischer Körper, ferner eine sehr beständige Verbindung, welche nur durch sehr energische Reactionen zerlegt werden kann.

**Prüfung.** Der weisse Thon darf beim Uebergiessen mit Salzsäure nicht aufbrausen oder vielmehr Kohlensäure entwickeln, d. h. er muss frei von Carbonaten (Calciumkarbonat) sein. Beim Abschlämmen darf er Sand nicht hinterlassen. Das Abschlämmen wird in der Weise ausgeführt, dass man etwa 5 g Bolus mit 300 ccm Wasser anreibt, diese Mischung in ein Becherglas bringt, gut umrührt und nach etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute der Ruhe bis auf einen geringen Bodensatz abgiesst. Den Rückstand prüft man nun durch Betasten mit einem glattgeschmolzenen Glasstabe. Bei Gegenwart von Sand hört und fühlt man ein deutliches Knirschen der Sandkörner.

**Anwendung.** Bolus dient äusserlich als austrocknendes Mittel bei nässenden Wunden, Entzündungen u. s. w. Innerlich wird er wohl nur als Konstituens für Pillen mit leicht veränderlichen Substanzen, z. B. Silbernitrat, Kaliumpermanganat angewendet.

**Kitte** zum Dichtmachen von Destillir- und Gasentwickelungsapparaten mischt man entweder nur aus Wasser und weissem Thon, oder aus Wasser und einem Gemisch von 1 Th. Getreidemehl und 3 Th. gepulvertem weissen Thon.

## Borax.

**Natriumborat.** Borax. **Natriumbiborat.** Natrium biboricum s. biboracicum. **Boras sodicus.** **Bauracon.** Borate de soude. **Biborate de soude.** Sel de Perse. **Biborate of soda.**

Harte, weisse Krystalle oder krystallinische Stücke, welche sich in 17 Th. kaltem, 0,5 Th. siedendem Wasser und reichlich in Glycerin lösen, in Weingeist aber unlöslich sind.

Die alkalisch reagirende, wässrige Lösung färbt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Curcumapapier braun, welche Färbung besonders beim



Trocknen hervortritt und nach Besprengen mit wenig Ammoniakflüssigkeit in blauschwarz übergeht.

Die wässerige Lösung (1 = 50) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalatlösung verändert werden und, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, welche kein Aufbrausen veranlassen darf, weder durch Baryumnitrat-, noch durch Silbernitratlösung mehr als opalisierend getrübt werden. — 50 ccm der gleichen wässerigen Lösung dürfen<sup>1)</sup> durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden.

**Geschichtliches.** Der Name „Borax“ kommt zum ersten Male bei Geber vor, doch ist es zweifelhaft, ob derselbe das nämliche Salz meinte, welches wir heute so nennen. Wenigstens nennt Libavius 1595 noch jedes zum Löthen benutzte Salz = „Borax“. Die zum Löthen des Goldes benutzte „Chrysokolla“ (von χρυσός = Gold und κόλλα = Leim) der Alten soll nach Ure nicht Borax, sondern ein aus Kupferoxyd und Harn bereitetes Salz gewesen sein. Nach Europa wurde der Borax von Venetianern nachweislich zu Anfang des 15. Jahrhunderts gebracht, aber erst 1772 wurde es bekannt, dass dieser Borax in Thibet natürlich vorkommt.

**Vorkommen.** Natürlicher Borax (*Borax nativus*) kommt in dem südlichen Asien vor, wo er theils aus der Erde wittert, theils aus dem Wasser einiger Seen (Tinkalseen in Thibet) an die Ufer in Krystallen sich ansetzt. Er führt dort den Namen Tinkal oder Pounxa. Den aus Asien stammenden Borax unterscheidet man nach seinem Aussehen als Ostindischen, Tibetanischen und Chinesischen Borax. Ferner wird Borax auch in Amerika, z. B. in den Minen von Riquintipa und in der Nähe von Eskapa, gegraben. Der sog. Boraxsee (Clear-Lake) in Kalifornien soll 7 bis 8 g Borax im Liter enthalten, so dass sich in der trockenen Jahreszeit krystallisirter Borax ausscheidet, welcher gefischt wird. — Gegenwärtig wird der meiste in Europa dargestellte Borax aus toskanischer Borsäure und durch Verarbeitung des in Südpennsylvanien sowie in Nevada in mächtigen Lagern vorkommenden Borocalcits  $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7 + 2[\text{CaB}_4\text{O}_7] + 18\text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

**Boraxraffinerien.** Die Reinigung (das Raffiniren) des Borax erfolgt in besonderen, „Boraxraffinerien“ genannten Etablissements, welche besonders in Frankreich, Holland und Belgien angelegt sind.

Gelangt natürlicher Borax zur Verarbeitung, so löst man ihn in Wasser, scheidet die Unreinigkeiten durch Zusatz von Kalkmilch und Chlorcalcium ab und bringt die so gereinigte Lösung zur Krystallisation. Oder man zerstört die (organischen) Verunreinigungen durch Glühen und entzieht dem Glührückstande den Borax durch Auslaugen.

Gegenwärtig aber gewinnt man, wie schon bemerkt, den meisten Borax aus toskanischer Borsäure, aus Kalkboraten und Natronkalkboraten.

a) Borax aus Borsäure. Man löst in hölzernen, mit Blei ausgekleideten Gefässen mit Hilfe von Wasserdampf krystallisirte Soda in Wasser und sättigt diese Lösung mit roher toskanischer Borsäure (Sassolin); s. S. 54 u. 55.

Die geklärte Lösung wird in mit Blei ausgefütterten Krystallisirbehältern zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden einer zweiten Krystallisation unterworfen. Um recht grosse Krystalle zu erhalten, fügt man bei dieser zweiten Krystallisation etwa 5 Proc. krystallisirte Soda hinzu und lässt die Krystallisation bei sehr langsamer Abkühlung ( $\frac{1}{2}$  bis 1 Monat) vor sich gehen, zu welchem Zwecke die Krystallisirgefässe mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind.

Nach Abkühlen auf 27° wird die Mutterlauge abgelassen; die Krystalle werden mit Schwämmen abgewaschen und sehr langsam völlig erkalten gelassen, damit sie nicht Sprünge bekommen.

b) Borax aus Calciumborat, Natrium-Calciumborat etc. (s. S. 55). Man scheidet entweder durch Salzsäure die freie Borsäure ab und verwandelt diese durch Neutralisation mit Natriumkarbonat in Borax, oder man gewinnt den letzteren direkt

<sup>1)</sup> Man ergänze hier: „nach dem Ansäuern mit Salzsäure“.

durch Zusatz von Natriumkarbonat zu den Lösungen (wobei der Kalk als Calciumkarbonat abgeschieden wird).

**Handelssorten.** Im Handel unterscheidet man 1) prismatischen Borax  $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$  mit 47 Proc. Krystallwasser. Dieser Borax ist als *Borax raffinatus* in den Preislisten der Drogisten aufgeführt und der offizinelle. 2) Oktaëdrischen Borax, dieser entspricht der Formel  $B_4O_7Na_2 + 5H_2O$  und enthält nur 30 Proc. Krystallwasser.

**Eigenschaften.** Der offizinelle oder prismatische Borax bildet krystallinische, schwach weiss bestäubte Salzstücke oder ziemlich grosse Prismen oder schiefe rhombische Säulen. Er ist farblos, durchscheinend, glänzend, ziemlich hart, auf dem Bruche flachmuschelig und glänzend. Er ist in 15–17 Th. kaltem, in  $\frac{1}{2}$  Th. kochendem Wasser, in 10 Th. in Weingeist löslich. Der Geschmack ist zunächst mildsüßlich, kühlend, nachher laugenhaft. Borax reagirt alkalisch und bräunt daher Curcumapapier. Die mit Salzsäure versetzte Lösung giebt Curcumafarbstoff gegenüber die nämliche Reaktion wie freie Borsäure, d. h.: bringt man etwas von der mit Salzsäure angesäuerten Boraxlösung auf Curcumapapier, so färben sich die befeuchteten Stellen — besonders beim Trocknen — braun, welche Färbung durch Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit in blauschwarz übergeht. Beim Erhitzen schmilzt er zunächst in seinem Krystallwasser, dann bläht er sich zu einer schneeweissen, schwammigen Masse (*Borax calcinatus* s. *ustus*) auf, welche nach Verlust des sämtlichen Krystallwassers bei Rothglühhitze zu einer farblosen zähe-flüssigen Masse schmilzt und erkaltet ein wasserhelles, sprödes Glas, Boraxglas, darstellt. Der geschmolzene Borax löst Metalloxyde auf und schützt wie ein Firniss Metalle vor Oxydation, daher wird er besonders zum Löthen der Metalle benutzt. Der Borax hat die besondere Eigenschaft, Schleime, wie z. B. diejenigen des Arabischen Gummi, des Saleps etc., zu verdicken und starr zu machen. Ein Zuckerzusatz hebt diese Eigenschaft auf.

Krystallisirt Borax aus einer concentrirten Lösung bei 56–80° C., so nimmt er oktaëdrische Krystallform an. Er enthält alsdann weniger Krystallwasser und hat ein spez. Gewicht von 1,81. Die Krystalle sind härter und hängen fester aneinander, so dass sie eine klingende Masse bilden. In trockner Luft bleibt dieser Borax unverändert, in feuchter zieht er aber Wasser an und wird trübe. Dieser Borax ist nicht offizinell.

Borax setzt aus Alkaloidsalzlösungen die Alkaloïde in Freiheit, fällt z. B. Morphin und Chinin aus den Salzlösungen und Chinaalkaloïde aus dem Chinaextrakt (Glycerin hindert die Fällung). — Borax löst sich in Glycerin auf (100 Th. wasserfreier Borax und 150 Th. Glycerin geben le Bon's Natriumglycerinborat); eine solche Auflösung reagirt sauer. — Borax und Natriumbikarbonat wirken nicht auf einander ein; durch Vermittelung gewisser hochatomiger Alkohole aber (Glycerin, Glucose) wird die Einwirkung vermittelt. — Durch Glycerin sowohl wie durch Honig wird den Lösungen von Borax saure Reaktion erteilt.

Der wasserfreie Borax ist das Natriumsalz der Tetra- oder Pyroborsäure  $B_4O_7H_2$ ; seiner Zusammensetzung entspricht die Formel  $B_4O_7Na_2$ . Der prismatische Borax ist  $= B_4O_7Na_2 + 10H_2O$  (Mol.-Gew. 382), der oktaëdrische Borax  $= B_4O_7Na_2 + 5H_2O$  (Mol.-Gew. 292). Borax an sich färbt wegen seines Natriumgehaltes die farblose Flamme gelb; nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure (Salzsäure zerlegt in der Glühhitze wegen ihrer leichten Flüchtigkeit den Borax nicht) lässt sich die für Borsäure charakteristische grüne Flammenfärbung wahrnehmen.

100 Th. Wasser lösen bei 0° 2,8 Th. Borax, bei 10° 4,6 Th., bei 15° 6,6 Th., bei 20° 7,9 Th., bei 30° 12 Th., bei 40° 18 Th., bei 50° 27,5 Th., bei 100° 201,4 Th. Borax.

**Aufbewahrung.** Borax in Krystallen lässt sich ohne merkliche Veränderung in gut geschlossenen Holzgefässen aufbewahren.

Das Pulver ist vor dem Einfüllen in die Gefässe etwas nachzutrocknen, andernfalls backt es leicht zusammen.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktionen sind anzusehen: die Löslichkeit in Wasser und in Glycerin, die Unlöslichkeit in Weingeist, ferner das schon beschriebene Verhalten gegen Curcumafarbstoff. Von Verunreinigungen wird geprüft auf Metalle, Calcium, Schwefelsäure, Chlor, Eisen, und zwar durchweg in der 2proc. Lösung: Die wässrige Lösung (1=50) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Metalle, namentlich Blei), noch durch Ammoniumoxalat (weisse Trübung = Calciumoxalat, von verunreinigendem Calciumborat herrührend) verändert. Bei dem Ansäuern mit Salpetersäure darf kein Aufbrausen von Kohlensäure stattfinden, widrigenfalls Natriumkarbonat zugegen ist. Die so erhaltene Lösung werde weder durch Silbernitratlösung, noch durch Baryumnitratlösung mehr als opalisirend getrübt. Die Zulassung kleiner Spuren von Natriumchlorid und Natriumsulfat entspricht den praktischen Erfahrungen, nach welchen es fast unmöglich ist, einen völlig chlor- und sulfatfreien Borax zu bekommen. 50 ccm der wässrigen Lösung (1=50) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden. Diese Prüfung soll eine Verunreinigung durch Eisen nachweisen. Indessen geben unter den vorgeschriebenen Bedingungen auch stark eisenhaltige Präparate keine Blaufärbung. Es ist unbedingt nöthig, die Prüfung in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung anzustellen.

**Anwendung.** Der Borax wirkt als Adstringens, Antisepticum, Antizymoticum, Digestivum, Diureticum, Lithontripticum, Detersivum oder Reinigungsmittel. Innerlich wendet man ihn oft als Wehen und Menstruation beförderndes, säuretilgendes Mittel zu 0,5 bis 1,5 g, äusserlich bei Mundschwämmen, Mundfäule, Diphtherie, Mandelentzündung, Pityriasis, Frostbeulen etc. an. Weil der Borax die Eigenschaft besitzt, in der Hitze Metalloxyde aufzulösen, gebraucht man ihn in der Technik zum Löthen, als Flussmittel bei Schmelzoperationen, zur Darstellung von künstlichen Edelsteinen, in der Chemie zu Löthrohrversuchen. Auch benutzt man ihn als ein Konservierungsmittel organischer Flüssigkeiten, welche leicht sauer werden, und in Verbindung mit Glycerin als Antisepticum.

Vom Organismus wird Borax unverändert durch den Urin ausgeschieden.

Zum Löthen ist der prismatische Borax der geeigneteren, da dieser nicht (wie der oktaëdrische) in kleine Stücke zerspringt.

## Bromum.

### Brom. Brome. Bromine.

Dunkelrothbraune, flüchtige Flüssigkeit von 2,9 bis 3 spez. Gewichte, bei gewöhnlicher Wärme gelbrothe Dämpfe bildend. Sie löst sich in 30 Theilen Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit tiefrothgelber Farbe.

Brom löse sich in Natronlauge zu einer dauernd klar bleibenden Flüssigkeit auf. Eine Lösung in Wasser (1=30), mit überschüssigem gepulvertem Eisen geschüttelt, gebe eine Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Eisenchlorid- und Stärkelösung nicht gebläut werde.

Vorsichtig aufzubewahren.



**Geschichtliches.** Das Brom wurde 1826 von Balard in den bei der Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser hinterbleibenden Mutterlaugen aufgefunden und als verschieden von den damals schon bekannten Elementen Chlor und Jod erkannt. Er nannte es Muride (von *muria*, Salzlake): später erhielt es den Namen Brom von *βρόμος* Gestank. Um die Kenntniss des Broms hat sich besonders auch Loewig verdient gemacht.

**Vorkommen.** Brom kommt in der Natur niemals frei, sondern stets an Basen (Kalium, Natrium, Magnesium) gebunden und zwar in der Regel in Gemeinschaft mit Chlor oder Jod vor. Als Brommagnesium oder -natrium ist es im Meerwasser (1 l = 0,061 g Br), ferner im Wasser des toten Meeres (1 l = 4 g Br), in geringeren Mengen ist es in vielen natürlichen Quellen (z. B. Kreuznach), in ausbeutungsfähigen Mengen in den Stassfurter Salzen und im Chilesalpeter vorhanden. Die Gesamtproduktion an Brom beträgt jährlich etwa 400 000 kg, an welchen Stassfurt mit etwa 260 000 kg theilhaftig ist. Das Stassfurter Brom ist nahezu chemisch rein, insbesondere ist es nicht jodhaltig.

**Gewinnung.** Bei der Verarbeitung der Stassfurter Salze auf Kalisalze reichern sich die sehr leicht löslichen Bromide in den Mutterlaugen an. Aus den letzteren wird bei einem Gehalte von etwa 0,2–0,3 Proc. Magnesiumbromid und 30–34 Proc. Magnesiumchlorid das Brom gewonnen.

Zu diesem Zwecke werden die Laugen in grossen Destillationsgefässen aus Granit oder Sandstein der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure unterworfen. Nach den Gleichungen



wird ein Gemenge von gasförmigem Chlor und Brom in Freiheit gesetzt. Dasselbe wird durch ein Kühlsystem aus glasirten Thonröhren unter solchen Bedingungen geleitet, dass sich wesentlich das Brom verdichtet, während das gleichzeitig anwesende Chlor unverdichtet abgeleitet wird.

Um das so erhaltene Rohbrom von dem stets in ihm enthaltenen Chlorbrom zu reinigen, wird es entweder einer Rektifikation unterworfen, bei welcher das zuerst übergehende, flüchtigere Chlorbrom gesondert aufgefangen wird, oder man behandelt das Rohbrom vor der Rektifikation mit Eisenbromür oder Natriumbromid. Die Rektifikation wird in Glasretorten vorgenommen. In den Retorten hinterbleibt ein schmieriger Rückstand, welcher von der Einwirkung des Broms auf die organischen Bestandtheile der Laugen, sowie der Stöpsel, Gummiverbindungen etc. herrührt. Man nimmt an, dass in dieser Schmiere Bromoform  $\text{CHBr}_3$  und Bromkohlenstoff  $\text{CBr}_4$  enthalten sind.

Ganz chlorfrei kann man das Brom nur durch Rektifikation über Natriumbromid erhalten:  $\text{Cl} + \text{NaBr} = \text{NaCl} + \text{Br}$ .

In Stassfurt sind gegenwärtig auch kontinuierlich arbeitende Apparate im Gebrauche.

**Eigenschaften.** Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit von tief rothbrauner, in dünnen Schichten hyacinthrother Farbe. Es ist sehr flüchtig und verdampft bei gewöhnlicher Temperatur, braungelbe Dämpfe ausstossend. Bei  $-7,3^\circ$  erstarrt es zu grauen, metallglänzenden Blättern, welche mit Jod Aehnlichkeit haben. Bei ca.  $+63^\circ$  siedet es. Sein spez. Gewicht ist bei  $15^\circ = 2,98$ . Der Bromdampf ist schwer und hat ein spez. Gewicht von 5,4. Der Geruch des Broms ist chlorähnlich, erstickend und unangenehm. Der eingethaumete Dampf ist den Athmungswerkzeugen fast ebenso gefährlich und nachtheilig wie Chlordampf. Vergl. unter *Aqua chlorata* S. 340. Der Geschmack (des in Wasser gelösten Broms) ist chlorähnlich. Bei  $0^\circ$  verbindet sich Brom mit Wasser zu einem Hydrat, Bromhydrat  $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ , welches bei  $+15^\circ$  schmilzt und in seine Bestandtheile zerfällt. Wasser löst circa 3 Proc. Brom und färbt sich damit orangegegelb; eine solche Lösung verhält sich gegen organische Farbstoffe wie Chlorwasser. Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen Brom in reichlicher Menge. Die drei letzteren Flüssigkeiten, mit einer wässrigen, freies Brom enthaltenden Flüssigkeit geschüttelt, entziehen letzterer das Brom. Stärkelösung wird durch Bromwasser orangegegelb gefärbt (Chlor ist ohne Einwirkung darauf, Jod färbt blau oder violett). Mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, bildet Brom unter Stickstoffgas-

entwicklung Ammoniumbromid, s. S. 269. Brom zerstört organische Substanzen ähnlich wie Chlor.

Freies Brom färbt wie freies Chlor die Zinkjodid enthaltende volumetrische Stärkelösung, *Liquor Amyli volumetricus*, blau, denn es scheidet aus den Jodiden Jod ab, z. B.  $\text{KJ} + \text{Br} = \text{KBr} + \text{J}$ .

In Silberlösungen erzeugen Brom und Bromide in Wasser und Säuren unlösliches, in Aetzammon lösliches, gelblichweisses Silberbromid, und in Mercurolösungen gelbweisses Mercurobromid, welches sich dem Calomel ähnlich verhält.

Seiner chemischen Wirkung nach ist das Brom ein fast ebenso energisches Oxydationsmittel wie das Chlor, doch hat es vor diesem den Vorzug, sich leichter handhaben zu lassen. Daher ist das Chlor bei analytischen Arbeiten vielfach durch Brom ersetzt worden, z. B. zum Oxydiren von Schwefelmetallen, Ferrosalzen u. s. w.

**Aufbewahrung.** Die früher übliche Aufbewahrung unter Wasser bietet keine absolute Gewähr, da das Wasser die Verdampfung nicht verhindert. Am zweckmässigsten ist es, als Aufbewahrungsgefäß ein solches mit gut eingeschliffenem Glasstopfen und aufgeschliffener Ueberfangglocke zu benutzen. Den Schliff der letzteren kann man mit etwas Paraffinsalbe dichten. Wegen der hohen Dampfspannung stelle man das Bromgefäß an den kühlfsten Ort des Kellers unter den vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimitteln.

Brom in der Officin vorrätig zu halten empfiehlt sich nicht, da dasselbe — ausgenommen die rothe rauchende Salpetersäure — der ärgste Feind der rothen Emailleschrift ist.

Trotz aller Vorsicht kann es einmal vorkommen, dass der ganze Bromvorrath im Keller durch freiwilliges Verdunsten spurlos verschwunden ist.

In solchen Fällen beachte man folgende Winke: Man kann kleine Mengen Brom ohne Schwierigkeiten darstellen durch Destillation eines Gemisches von 1 Th. Kaliumbromid und 1 Th. Kaliumdichromat mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure.

In Mixturen lässt sich freies Brom durch Zersetzung von Bromkalium mittels Chlorwasser gewinnen. Für 1 g Brom nehme man 1,5 g Kaliumbromid; zur Zersetzung von 1,5 g Kaliumbromid bedarf man 115 g Chlorwasser. Man würde also z. B. eine Verordnung von Brom. 1,0, Aqua destillata 150, in der Weise auszuführen haben, dass man 1,5 g Kaliumbromid in 35 g Wasser löst und 115 g gutes Chlorwasser hinzufügt.

Brom oder Bromwasser müssen in Flaschen mit gut schliessendem Glasstopfen abgegeben werden. Das Umfüllen aus einem Gefässe in das andere geschehe immer an einem luftigen zugigen Orte, auch halte man das Gesicht dabei möglichst abgewendet.

**Prüfung.** Zur Identificirung des Broms genügen dessen physikalische Eigenschaften (Färbung, Geruch, spez. Gewicht) vollständig. Von Verunreinigungen nimmt das Arzneibuch nur auf organische Bromverbindungen und auf Jod Rücksicht.

1) Brom löse sich in Natronlauge zu einer (farblosen), dauernd klar bleibenden Flüssigkeit auf. Etwa vorhandene organische Bromverbindungen: Bromoform  $\text{CHBr}_3$  oder Bromkohlenstoff  $\text{CBr}_4$  würden in Form öligler Tropfen ungelöst bleiben (s. unter Darstellung S. 419). Die alkalische Lösung enthält Natriumhypobromit  $\text{NaOBr}$  und Natriumbromat  $\text{NaBrO}_3$ .

2) Eine Lösung in Wasser (1 = 30), mit überschüssigem, gepulvertem Eisen geschüttelt, gebe eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren durch Zusatz von Eisenchloridlösung und Stärkelösung nicht gebläut werde.

Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Jod. Wird Brom (oder Jod) bei Gegenwart von Wasser mit überschüssigem Eisen zusammengebracht, so bildet sich Ferrobromür  $\text{FeBr}_2$  (bez. Ferrojodür  $\text{FeJ}_2$ ). Das Ferrobromür wird durch Eisenchlorid nicht verändert, während etwa gegenwärtiges Ferrojodür unter Abscheidung von Jod zerlegt wird  $\text{FeJ}_2 + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2 + \text{J}_2$ .

Um die Anwesenheit von Chlor (Chlorbrom) im Brom nachzuweisen, führt man dasselbe in Kaliumbromid über und unterwirft dieses der Destillation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Die übergelassenen Dämpfe, in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, dürfen die letztere nicht gelb färben. (S. Pharm. German. ed I. unter Kalium bromatum.)

**Wirkung und Anwendung.** Brom ist ein starkes Antisepticum und Desinficiens. In Substanz erzeugt es auf Haut (unter Gelbfärbung) und Schleimhäuten starke Aetzung, in den Magen gebracht, erzeugt es Magenentzündung, eingeathmet reizt es die Luftwege sehr stark (Gegenmittel = Alkohol).

Man benutzt es als Desinficiens besonders für abgeschlossene Räume (Brom und Karbolsäure heben sich bezüglich ihrer Wirkung gegenseitig fast auf durch Bildung von Tribromphenol), als Antisepticum in starker Verdünnung 0,5—1,0 : 50—100 Wasser in der Wundbehandlung, zu Pinselungen bei Diphtherie, zu Inhalationen. Die Auflösung von Brom in Wasser wird zweckmässig durch Zusatz von Bromkalium unterstützt. Bei der Darreichung sind Metalllöffel zu vermeiden; die Abgabe von Lösungen hat in geschwärten Flaschen zu erfolgen.

*Bromum solidificatum*, Brom-Kieselguhrzylinder (nach Dr. Frank) sind mit Brom getränkte Cylinder aus Kieselguhr. Zur Desinfektion von Wohnräumen wegen der leichten Dosirung zu empfehlen. Brom ist für diese Zwecke stets an hoch gelegenen Orten aufzustellen wegen der spezifischen Schwere der Bromdämpfe.

*Aqua bromata*, Bromwasser, zum medicinischen Gebrauche ist eine Lösung von 1 Th. Brom in 200 Th. Wasser.

*Bromwasser* zu analytischen Zwecken ist eine Lösung von 1 Th. Brom in 30 bis 50 Th. Wasser.

Technische Verwendung findet Brom besonders in der Photographie und bei der Theerfarbenfabrikation (z. B. Eosin).

## Bulbus Scillae.

Meerzwiebel. Radix Scillae. Radix Squillae. Bulbe de Squille. Oignon de mer. Squames de Scille. Squill.

Aus den mittleren Schalen der Zwiebel von *Urginea maritima* (*Scilla maritima*) geschnittene Streifen von durchschnittlich 3 mm Dicke. Sie sind gelblichweiss, durchscheinend, von starken Gefässbündeln durchzogen und schmecken widerlich bitter.

**Geschichtliches.** Ob die Heilpflanze *Κρόμμυον* der alten Aegypter die Meerzwiebel gewesen ist, ist unsicher; dagegen fand sie bei den Griechen und Römern (nach Hippokrates, Nicolaus Damascenus, Plinius, Dioskorides) medicinische Verwendung, auch als *Acetum Scillae* und *Oxymel Scillae*. Ebenso verwendeten sie die Araber, von denen sie in den Arzneischatz der Schule von Salerno überging, wo man die rothe Abart bevorzugte.

**Abstammung.** Die Meerzwiebel<sup>1)</sup> *Urginea Scilla Steinheil* (*Urginea maritima* Baker, *Scilla maritima* L.), Familie der Liliaceae-Lilioideae, entwickelt aus der mächtigen Zwiebel, die zuweilen über 2½ kg wiegt und deren oberer Theil über dem Erdboden erscheint vor den Blättern einen bis 1,5 m hohen, mit einer halb so langen Büthentraube abschliessenden Schaft. Die weissen Perigonblätter haben einen grünen Kiel, die Blüten stehen in der Achsel lanzettlicher Deckblätter, die auf dem Rücken einen spornartigen Höcker haben. Die Blätter sind lanzettlich, zugespitzt, fast armlang, fleischig, bläulich grün. (Fig. 90.)

<sup>1)</sup> Die Zwiebeln sind fleischig, verdickte, zur Aufspeicherung von Reservestoffen dienende Niederblätter oder Blatttheile, die, wie in einer Knospe, schalig um eine verkürzte, bewurzelte Axe zusammenschliessen. Das Axengebilde, der „Zwiebelkuchen“, ist meist flach.



Die Pflanze ist einheimisch durch den grössten Theil des Mittelmeergebietes und steigt auf Sicilien bis zu einer Höhe von 1000 m.

**Beschreibung.** Wie erwähnt, wird die Zwiebel bis zu 2½ kg schwer und erreicht bis 30 cm im Durchmesser, ihre Gestalt ist dick-birnförmig. Sie besteht aus zahlreichen Zwiebelschalen, von denen die äusseren trockenhäutig, die inneren fleischig und saftig sind; die letzteren umschliessen zur Zeit der Einsammlung nach dem Verblühen die neue Stengelknospe. Unterhalb der Zwiebelschalen liegt der wenig bewurzelte Kegel der Stengelbasis der „Zwiebelkuchen“. Man unterscheidet im Handel eine röthliche Sorte von Calabrien und Sicilien und eine weisse aus Griechenland und Malta. Die Zwiebelschalen bestehen zwischen den beiderseitigen, theilweise mit Spaltöffnungen versehenen Epidermen aus ziemlich grosszelligem Parenchym, welches von schwachen Gefässbündeln durchzogen ist.

Die Zellen des Parenchyms enthalten meist Schleim, oder, bei der rothen Varietät, röthlichen Farbstoff, der dem Anthocyan nahe steht. Eine Anzahl von Parenchymzellen zeichnen sich durch sehr erhebliche Grösse aus, sie enthalten Bündel von Raphiden (nadelförmigen Krystallen) aus Kalkoxalat, die mit einer Schleimhülle umgeben sind. Diese Raphiden haben oft eine Länge von 1 mm; sie sind vierseitige Prismen mit einem ausserordentlich spitzigen, ver-



Fig. 90. *Urginea Scilla* Steinheil (nach Karsten).

muthlich dem quadratischen System angehörigen Oktaëder. Neben diesen grossen Raphidenzellen finden sich auch solche, besonders gegen die äussere Epidermis hin, die von den übrigen Parenchymzellen an Grösse kaum verschieden sind.

Bei einem mikroskopischen Nachweis der Meerzwiebel in einem Gemenge ist in erster Linie auf das Nebeneinandervorkommen grosser, dicker und dünner, kleiner Raphiden zu achten. Oft finden sich im feinsten Pulver die Raphidenbündel der kleineren Zellen mit ihrem Schleimmantel unverletzt. Demnächst ist der Nachweis des Schleimes der gewöhnlichen Parenchymzellen, der sich mit Kongoroth in wässriger Lösung orange, mit Hanstein's Anilinalgemisch violett färbt, von Interesse und, wenn die rothe Varietät der Zwiebel vorliegt, der Nachweis der Farbstoffzellen, deren Inhalt mit neutralem Eisenchlorid meist schwarzgrün und mit Kalilauge erst blau, dann grün, endlich gelb wird. (Vgl. Hartwich, Arch. d. Ph. 1889.) Die Prüfung ist zunächst in concentr. Glycerin vorzunehmen, da im Wasser der Schleim verquillt.

Im Sommer, nachdem die Pflanze verblüht ist, entfernt man von der Zwiebel die äusseren trockenen Schalen, schneidet die übrigen in kurze Riemen

die man an der Sonne trocknet. Neuerdings gelangt auch die ganze Zwiebel, zur Herstellung von Gift für Ratten und Mäuse, in den Handel. Man setzt sie in feuchten Sand, wo sie sich eine Zeit lang hält, ohne zu faulen.

**Bestandtheile.** E. Merck (Pharm. Zeitung 1879) hat aus der Meerzwiebel drei nicht völlig reine Körper isolirt:

1. Scillipikrin, ein gelblich weisses, amorphes, hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser, von bitterem Geschmack.

2. Scillitoxin, amorph, zimtbraun, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser, mit concentrirter Schwefelsäure roth, dann braun, mit Salpetersäure schwach roth, dann orangegelb bis grün.

3. Scillin, hellgelb, krystallinisch, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und kochendem Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure rothbraun, mit Salpetersäure gelb, beim Erhitzen dunkelgrün. (Damit nicht zu verwechseln ist das von Riche und Rémont (1880) dargestellte Scillin, welches vielleicht mit Schmiedeberg's Sinistrin identisch ist.)

E. v. Jarmenstedt (1879) hat aus der Meerzwiebel ein stickstoffreies Glukosid isolirt, das er Scillaïn nennt. Es bildet einen leichten, lockeren, farblosen bis gelblichen Körper, der mit verdünnter Salzsäure Glukose und ein Harz liefert und sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe löst.

O. Schmiedeberg (1879) hat in reichlicher Menge ein dem Achroodextrin sehr ähnliches Kohlenhydrat nachgewiesen, das Sinistrin  $C_6H_{10}O_5$ . Es ist farblos, amorph, löslich in Wasser, hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung. Spezifisches Drehungsvermögen  $(\alpha)_D = -41,4^\circ$ . Verdünnte Schwefelsäure wandelt es beim Erwärmen in ein Gemenge von Lävulose und optisch inaktivem Zucker um.

Ferner enthält die Meerzwiebel ein schwach gefärbtes, flüssiges, übelriechendes Oel. Die Menge des Kalkoxalats beträgt 3 Proc. der bei  $100^\circ$  getrockneten Waare. Asche 4—5 Proc.

**Aufbewahrung.** Die zur pharmaceutischen Verwendung gelangenden getrockneten Streifen der Meerzwiebel sind ausserordentlich hygroskopisch und verderben im feuchten Zustande leicht. Obschon das Arzneibuch die getrockneten Streifen nicht ausdrücklich vorschreibt, hat man die Waare nach dem Einkaufen nochmals gehörig zu trocknen. 6 Th. frische Zwiebelschalen geben 1 Th. trockene. — Um sie zu pulvern, werden die Streifen bei 40 bis  $50^\circ$  besonders gut ausgetrocknet und bei trockner Witterung in ein feines Pulver verwandelt, das man sofort in trockne Flaschen bringt, die man sorgfältig verschliesst.

**Prüfung.** Dünnhäutige, braune Zwiebelschuppen, die der Waare zuweilen beigemengt sind, ebenso wie durch Feuchtigkeit schimmelig gewordene sind auszulesen und zu verwerfen. — Das käufliche Pulver soll mit Weizenmehl verfälscht werden und ist daher mikroskopisch zu untersuchen.

Die bei den Gärtnern käuflichen sogen. „Meerzwiebeln“, deren Blätter das Publikum gern als Hausmittel bei Brandschäden benutzt, stammen von *Ornithogalum*-Arten, wie *O. caudatum*, *altissimum* u. a. Neuerdings ist als Meerzwiebel die Zwiebel der am Kap heimischen, aber vielfach kultivirten *Eucomis punctata* (Thunb.) L'Hérit. vorgekommen.

**Anwendung.** Innerlich gegeben, bewirkt die Meerzwiebel Ekel, Erbrechen, vermehrte Schleimabsonderung. Sie wirkt kräftig harntreibend. Als stärkste Einzelgabe wäre 1,0, pro die 4,0, anzunehmen. Nach Schroff ist die Wirkung der rothen Varietät eine energischere. Nach Moeller (1878) ist Merck's Scillitoxin ein energisches Herzgift, weniger heftig wirkt Scillipikrin, und Scillin ist fast wirkungslos. Nach Fronmüller (1879) ist Merck's Scillipikrin ein harntreibendes Mittel ersten Ranges, das von keinem andern übertroffen wird.

Man verwendet die Meerzwiebel entweder in Substanz oder als *Acetum Scillae*, *Extractum Scillae*, *Tinctura Scillae*, *Oxymel Scillae*, *Sirupus Scillae*, *Vinum Scillae* u. s. w. Der Verwendung der frischen Zwiebel als Ratten- und Mäusegift wurde bereits oben gedacht.

In manchen Gegenden ist die Abgabe von „Meerzwiebelsaft“, *Oxymel Scillae*, im Handverkauf gebräuchlich. Es ist davon durchaus abzurathen, da Vergiftungen (2 Fälle im Jahre 1886) nicht zu den Seltenheiten gehören.

Unger schlägt vor, da die Meerzwiebeln beim Trocknen einen grossen Theil ihrer Wirksamkeit einbüssen, nur frische zu verwenden. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass das Arzneibuch allerdings nicht trockne vorschreibt (wie Pharm. Germ. I.) und ebenso bei Tinctura Scillae einfach von zerschnittenen Meerzwiebelschalen spricht, dass aber bei Acetum Scillae und Oxytel Scillae ausdrücklich getrocknete Zwiebeln vorgeschrieben sind. Es dürfte sich empfehlen, ohne ausdrücklichen Wunsch des Arztes oder vorhergegangene Verständigung mit demselben die trockne Droge zu verwenden.

Der Verkauf getrockneter Meerzwiebeln als Heilmittel ist nur den Apotheken gestattet.

## Calcaria chlorata.

**Chlorkalk.** Unterchlorigsaure Kalkerde. Calciumhypochlorit. Calcium s. Calcaria hypochlorosa. Calx chlorata. Calcaria oxymuriatica. Hypochlorite de chaux. Chlorure de chaux. Sous-chlorure de chaux. Chlorinated lime. Bleaching powder.

Weisses oder weissliches Pulver von chlorähnlichem Geruche, in Wasser nur theilweise löslich, in 100 Theilen mindestens 25 Theile wirksames Chlor enthaltend. Mit Essigsäure giebt es unter reichlicher Chlorentwicklung eine Lösung, welche, mit Wasser verdünnt und filtrirt, durch Ammoniumoxalatlösung weiss gefällt wird.

0,5 g werden mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Die klare rothbraune Lösung soll zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 35,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erfordern.

Wässrige Lösungen von Chlorkalk sind filtrirt abzugeben.

**Geschichtliches.** Im Jahre 1798 brachte Tennant ein flüssiges Bleichpräparat in den Handel, welches er durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch erzeugte, 1799 führte der nämliche Fabrikant das heute „Chlorkalk“ genannte Produkt unter dem Namen „Tennant's trockenes Bleichpulver“ ein.

**Darstellung.** Dieselbe erfolgt fabrikmässig in grösstem Maassstabe durch Einwirkung von gasförmigem Chlor<sup>1)</sup> auf Calciumhydroxyd:

1. Das *Weldon-Verfahren*. Die bei der Chlorbereitung aus Braunstein + Salzsäure abfallenden Manganchlorürlaugen werden (im Verhältniss  $\text{MnCl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) mit Calciumhydroxyd versetzt. Es entsteht jetzt Chlorcalcium und ein Gemenge von Manganoxydulhydrat mit Calciumhydroxyd,  $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Dieses wird bei 50 bis 70° mit Luft imprägnirt, wodurch das Manganoxydul Sauerstoff aufnimmt und in Mangansuperoxyd übergeht, welches mit dem Kalk als Calciummanganit,  $\text{MnO}_2\text{Ca}$ , verbunden bleibt. Dieses Calciummanganit, der „Weldonschlamm“, wird an Stelle von Braunstein wieder in den Betrieb eingeführt.

2. Verfahren von *Hurter-Deacon*. Man leitet ein Gemenge von Salzsäuregas und Luft über glühende poröse Ziegelsteine, welche mit Kupfersulfat getränkt sind,  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Das gewonnene Chlor ist stark verdünnt, eignet sich daher nicht für alle Zwecke.

3. Verfahren von *Weldon-Pechiney*. Magnesiumchlorid wird durch Mischen mit Magnesiumoxyd in Magnesiumoxychlorid verwandelt und dieses nach dem Trocknen auf etwa 1000° erhitzt unter Zuleitung genügender Mengen Luft. Es entweichen Salzsäure, in grösserer Menge freies Chlor, und als Rückstand hinterbleibt Magnesiumoxyd.

<sup>1)</sup> Die neueren, in der Chlorindustrie zur Erzeugung von Chlor gebräuchlichen Verfahren bezwecken sämmtlich, den Braunstein entweder aus dem Process völlig auszuschliessen oder ihn zu regeneriren.



4. Neuerdings hat man mit Erfolg begonnen, Chlor *elektrolytisch* aus Natriumchlorid abzuschcheiden.

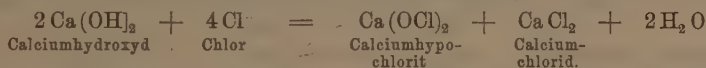
Unter Anwendung des auf die eine oder andere Weise gewonnenen Chlors wird der Chlorkalk nunmehr wie folgt dargestellt:

Möglichst reiner Aetzkalk wird gelöscht, so dass das entstehende Calciumhydroxyd ein wenig überschüssiges Wasser enthält; ganz wasserfreies Calciumhydroxyd absorbiert Chlor sehr langsam, zu viel Wasser dagegen veranlasst Klumpenbildung. Das Calciumhydroxyd wird auf dem Boden von Kammern, z. B. von 20 m Länge und über Mannshöhe in 7—10 cm hoher Schicht ausgebreitet, zur Vergrößerung der Oberfläche werden Furchen gezogen. (Der Boden der Kammern besteht meist aus asphaltirtem Mauerwerk.) Man lässt das Chlor von oben eintreten und zunächst die Luft durch eine zweite Oeffnung verdrängen. Sobald dies geschehen, wird die letztere geschlossen, worauf die Absorption des Chlors durch das Calciumhydroxyd erst rasch, später träge erfolgt. Die Temperatur in den Kammern darf über 25° nicht hinausgehen, andernfalls würde Bildung von Calciumchlorat  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  eintreten. In der Regel sind mehrere Kammern zu einem System verbunden. Das unverdünnte Chlor kommt alsdann mit fast fertigem Chlorkalk in Berührung, das verdünnte Chlor mit frischem Calciumhydroxyd. Eine Kammer wird als fertig ausgeschaltet, wenn die grüne Färbung ihres Gasinhaltes nicht mehr abnimmt.

Der im Grossen erzeugte Chlorkalk enthält in der Regel 36 Proc. wirksames Chlor; Darstellungen in kleinem Maassstabe können Chlorkalk mit 40—42 Proc. wirksamem Chlor liefern.

**Chemie.** Der Chlorkalk enthält von wesentlichen Bestandtheilen: Calciumhypochlorit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$ , Calciumhydroxyd  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , daneben wechselnde Mengen Feuchtigkeit und Verunreinigungen. Von diesen ist der wichtigste Bestandtheil das Calciumhypochlorit.

Die Einwirkung des Chlors in der Kälte auf das Calciumhydroxyd führt zur Bildung von Calciumhypochlorit nach folgender Gleichung:

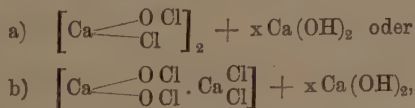


Dieser Verlauf der Reaktion erklärt die Anwesenheit von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid im Chlorkalk, nicht aber diejenige des Calciumhydroxydes, welches zu etwa 6—7 Proc. auch im sorgfältigsten bereiteten Chlorkalk stets anwesend ist.

Es ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt, welche Ursachen diesen Gehalt von Calciumhydroxyd bedingen; es existiren darüber mehrere Ansichten, welche ihrerseits mit der Frage über die Konstitution des Chlorkalks im engsten Zusammenhange stehen. Die wichtigsten dieser Ansichten sind nachstehende:

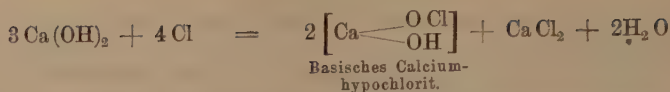
1. Der Chlorkalk ist ein mechanisches Gemenge von Calciumhypochlorit, Calciumchlorid und Calciumhydroxyd. Die Bildung des Chlorkalkes erfolgt nach der soeben aufgeführten Gleichung; die Anwesenheit von Calciumhydroxyd erklärt sich dadurch, dass kleine Mengen des letzteren von fertig gebildetem Chlorkalk eingehüllt werden, also der Reaktion entgehen. Darnach wäre die Zusammensetzung des Chlorkalks wie folgt auszudrücken:  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 + x\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Gegen diese Auffassung spricht der Umstand, dass der Chlorkalk nur wenig hygroskopisch ist, eine mit Rücksicht auf das Vorhandensein von ziemlich viel freiem Chlorcalcium auffällige Thatsache.

2. Im Chlorkalk sind Calciumhypochlorit und Calciumchlorid mit einander chemisch verbunden, das Calciumhydroxyd aus den sub 1 entwickelten Gründen der Reaktion entgangen, also zufällig anwesend. Darnach würde die Zusammensetzung des Chlorkalks auszudrücken sein durch nachstehende Formeln:

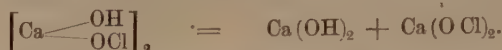


Praktisch besagen Formeln a und b das Nämliche. Für das Vorhandensein einer solchen Doppelverbindung überhaupt spricht die geringe Hygroskopicität des Chlorkalks, für die Formel b die Existenz eines Bleichlithions, welches unzweifelhaft die Zusammensetzung  $\text{LiOCl} \cdot \text{LiCl}$  haben muss.

3. Nach Stahlschmidt bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd zunächst Chlorcalcium und ein basisches Calciumhypochlorit:



Dieses basische Calciumhypochlorit soll durch Einwirkung von Wasser in Calciumhypochlorit und Calciumhydroxyd zerfallen:



Nach dieser Auffassung würde das Calciumhydroxyd nicht der chemischen Reaktion entgangen, sondern durch chemische Reaktion entstanden sein.

**Eigenschaften.** Der Chlorkalk bildet ein weisses oder fast weisses, krümeliges, trockenes Pulver von eigenthümlich chlorähnlichem Geruche, unangenehm zusammenziehendem Geschmacke und von alkalischer Reaktion. Durch Behandeln mit 10–11 Th. Wasser<sup>1)</sup> werden ihm das Calciumhypochlorit und das Calciumchlorid entzogen, während das Calciumhydroxyd ungelöst bleibt.

Durch Einwirkung von Licht und Wärme wird aus dem Chlorkalk allmählich Sauerstoff und Chlor abgegeben, wobei schliesslich ein Gemisch von Calciumchlorat (chlorsaurem Calcium  $\text{Ca}(\text{O}_3\text{Cl})_2$ ) und Chlorcalcium hinterbleibt.

Mit einem Ueberschuss von Säuren behandelt, giebt er seinen gesammten Chlorgehalt in Form von freiem (wirksamem) Chlor ab, d. h. je 1 Mol. Calciumhypochlorit und Calciumchlorid liefern 4 Atome Chlor:



Die Entbindung von Chlor aus dem Chlorkalk erfolgt schon durch die Einwirkung von Essigsäure, ja sogar von Kohlensäure.

**Prüfung.** Der Chlorkalk soll pulverförmig sein und keine schmierige oder steinharte Masse bilden, welche letzteren Eigenschaften ein in Zersetzung begriffenes Präparat charakterisiren.

Die Gehaltsbestimmung wird wie folgt ausgeführt:

0,5 g einer dem Inneren des Vorrathes entnommenen Durchschnittsprobe werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit 100 ccm Wasser angeschüttelt, dann mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und diese Flüssigkeit mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Das durch das freie Chlor in Freiheit gesetzte Jod färbt die Flüssigkeit rothbraun. Man lässt nun soviel  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die Färbung nur noch hellgelb ist, dann fügt man etwas Stärkelösung hinzu und titirt die durch Bildung von Jodstärke blaufärbte Flüssigkeit bis zur Farblosigkeit. Hierzu sollen mindestens 35,2 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Die Zersetzung des Kaliumjodids durch Chlor erfolgt nach der Gleichung:



Die Bindung des ausgeschiedenen Jods durch Natriumthiosulfat kommt in Folgendem zum Ausdruck:



Daraus folgt, dass 496 Th. Natriumthiosulfat = 254 Th. Jod oder 71 Th. Chlor anzeigen.

Die in 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung enthaltene Menge von 0,0248 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  sättigt genau 0,0127 g Jod oder 0,00355 g Chlor.

Mithin sättigen 35,2 ccm = 35,2  $\times$  0,00355 g = 0,12496 g Chlor.

<sup>1)</sup> Durch Behandeln mit wenig Wasser wird vorzugsweise Calciumchlorid, durch mehr Wasser auch das Calciumhypochlorit in Lösung gebracht.

Da diese Menge mindestens in 0,5 g Chlorkalk enthalten ist, so ergibt sich daraus die Forderung, dass der Chlorkalk mindestens 25 Proc. wirksames Chlor enthalten soll.

**Aufbewahrung.** Durch Einwirkung von Licht und Wärme erleidet der Chlorkalk, wie schon erwähnt, unter Abgabe von Chlor und Sauerstoff eine Zersetzung in chlorsaures Calcium und Chlorealcium. Ein solches Gemisch ist sehr hygroskopisch, daher meist schmierig und entbehrt die Fähigkeit, in der Kälte mit Säuren Chlor zu entbinden.

Es empfiehlt sich, den Chlorkalk in Fässern an einem kühlen Orte, vor Licht möglichst geschützt aufzubewahren.

Wiederholt wurde beobachtet, dass festgeschlossene Flaschen mit Chlorkalk explodirten. Als Ursache für diese Explosionen nimmt man die durch Wirkung des Sonnenlichtes erfolgende Zersetzung in dem vorher erwähnten Sinne an. Die sich daraus ergebende Schlussfolgerung ist, Chlorkalkgefässe nicht zu dicht zu verschliessen.

Aber selbst trotz möglicher Vorsicht bei der Aufbewahrung geht der Gehalt des Chlorkalks an wirksamem Chlor allmählich zurück, im Monat durchschnittlich um 0,6 Proc.

Chlorkalklösungen sind wegen der Möglichkeit des Ueberganges in chlorsaures Calcium unter Ausschluss jeder Erwärmung zu bereiten und nach der Vorschrift des Arzneibuches stets filtrirt abzugeben.

Die Abgabe des Chlorkalks in Substanz erfolgt in Thonkrucken mit aufgelegter Pappscheibe; bei grösseren Mengen empfiehlt sich das Auflegen eines Deckels von Holz.

**Wirkung und Anwendung.** Chlorkalk hat wegen seiner Fähigkeit, Chlor abzugeben, desinficirende Eigenschaften, ausserdem wirkt er örtlich ätzend, adstringirend, austrocknend. Kleine Gaben sind innerlich ohne erhebliche Wirkung, grössere Gaben wirken ätzend, erzeugen Erbrechen, Durchfall. Innerlich findet der Chlorkalk nur selten Anwendung (in Gaben von 0,1—0,2—0,4 g) bei Typhus, Dysenterie, skrophulösen Drüsenanschwellungen, Lungentuberkulose; dagegen häufig äusserlich als Desinfektionsmittel, als Einstreupulver, in Lösung (1 auf 20—25 Wasser) zum Hinaufziehen in die Nase, zu Gurgelwässern, Einspritzungen, Verbandwässern etc. In Mischung mit Pflanzenschleim, Zuckersirup und anderen organischen Stoffen geht das wirksame Chlor des Chlorkalks mehr oder weniger schnell verloren. Chlorkalklösungen werden stets durch Anreiben des Chlorkalks im Porzellanmörser mit kaltem Wasser bereitet und filtrirt dispensirt. In der Technik wird der Chlorkalk als Bleichmittel, ferner in der Färberei, zum Entfuseln des Weingeistes etc. gebraucht. Faecalien werden behufs Desinfektion mit dem Chlorkalk bestreut.

Chlorkalkwürfel zur Darstellung von Chlor bestehen aus Chlorkalk, welcher durch starken Druck in Formen gebracht wurde.

**Dispensation.** Mischungen des Chlorkalks mit brennbaren Stoffen erhitzen sich und explodiren nicht selten. Solche Mischungen bestehen z. B. aus 1) Chlorkalk, Schwefel, — 2) Chlorkalk, Schwefel, Salmiak, — 3) Chlorkalk, Salmiak (hier wird selbst Gelegenheit zur Bildung von Chlorstickstoff gegeben, welcher schon in minimalen Mengen heftige Explosionen bewirkt), — 4) Chlorkalk, flüchtige Oele, Benzin, Petroleum.

Mischungen von Chlorkalk mit Salmiak muss der Apotheker als gefährlich herzustellen zurückweisen.

**Desinfektion.** Zur Desinfektion von Entleerungen wendet man auf 1 Liter Flüssigkeit = 100 g Chlorkalk in Substanz an, rührt gut durch und lässt  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen. Zur Desinfektion der Hände und anderer Körpertheile, sowie von Gegenständen aus Leder und anderen Stoffen benutzt man Anreibungen von Chlorkalk mit kaltem Wasser (20 g Chlorkalk auf 1 Liter Wasser).



## Calcaria usta.

**Gebrannter Kalk. Aetzkalk. Calcaria. Calx viva. Chaux vive. Chaux caustique.**  
**Lime. Quick-lime.**

Dichte, weissliche Massen, welche, mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser besprengt, sich stark erhitzen und zu Pulver zerfallen, mit 3 bis 4 Theilen Wasser einen dicken, gleichmässigen Brei bilden, der in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen zum grössten Theile löslich ist. Letztere Lösung, mit Wasser verdünnt und mit Natriumacetatlösung im Ueberschusse versetzt, giebt mit Ammoniumoxalatlösung einen weissen Niederschlag.

**Geschichtliches.** Der gebrannte Kalk war schon in den ältesten Zeiten, in welchen er als Mörtel Verwendung fand, bekannt. Der chemische Unterschied zwischen gebranntem und ungebranntem (kohlen saurem) Kalk wurde jedoch erst von dem englischen Chemiker Black 1756 nachgewiesen. Im Jahre 1808 gelang Humphry Davy der Nachweis, dass die Kalkerde das Oxyd eines Leichtmetalls sei.

**Vorkommen** der Kalkerde in der Natur. Die Kalkerde hat eine ausserordentliche Verbreitung in der Natur und findet sich in allen drei Reichen derselben, z. B. an Kohlensäure gebunden als Kalkstein, Kreide, Marmor, und in reinster und krystallisirter Form als Kalkspath, Isländischer Doppelspath; an Schwefelsäure gebunden als Gips, Alabaster, Marienglas, Anhydrit; an Phosphorsäure gebunden als Apatit, Phosphorit, als Knochenerde; als Calciumchlorid im Seewasser, mineralischen Wässern. Im Pflanzenreiche findet sie sich allgemein mit organischen und anorganischen Säuren verbunden. Sie ist daher ein stetiger Hauptbestandtheil der Pflanzenasche. Man vergl. auch unter *Calcium carbonicum*.

**Darstellung.** Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von gebranntem Kalk dient fast ausnahmslos der Kalkstein, d. i. natürlich vorkommendes Calciumkarbonat. Dasselbe zerfällt in der Weissglühhitze in Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd:  $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{CaO}$ . Dem zurückbleibenden Calciumoxyd sind natürlich die vorher in dem Kalkstein vorhanden gewesen, feuerbeständigen Verunreinigungen: Kali, Natron, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure, beigemengt. In manchen Küstengegenden benutzt man zum Brennen auch Muschelschalen sowie Kreide. Das Brennen des Kalkes erfolgt in den sog. „Kalköfen“, d. h. Schachtöfen, welche entweder für unterbrochenen oder kontinuierlichen Betrieb eingerichtet sind.

Wichtig bei dem Brennprocess ist, dass die Erhitzung allmählich vor sich geht. Wird die Erhitzung zu rasch getrieben, so bildet vorhandene Kieselsäure geschmolzenes Calciumsilikat, der Kalkstein sintert zusammen, die Kohlensäure wird nicht völlig ausgetrieben, der gebrannte Kalk löscht sich nicht und heisst „todtgebrannt“.

Im Handel unterscheidet man fetten und mageren Kalk. Letzterer enthält mehrere Procente Bittererde (Magnesia) und Thonerde. Durch die Schnelligkeit, mit welcher er sich löscht und durch die stärkere Erhitzung dabei, lässt sich der fette Kalk vom mageren unterscheiden.

**Eigenschaften** des gebrannten Kalkes. Aetzkalk kommt in mehr oder weniger dichten oder lockeren, weisslichen oder weisslich aschgrauen, harten, staubigen Stücken im Handel vor. An der Luft zieht er Feuchtigkeit an und zerfällt unter beträchtlicher Vermehrung seines Volumens zu Calciumhydroxyd, welches allmählich Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$  wird. Die Güte des Kalkes erkennt man daran, dass er mit ungefähr seinem halben Gewichte Wasser besprengt sich nach einigen Minuten stark erhitzt, Wasserdämpfe ausstösst und zu einem weissen Pulver (Calciumhydroxyd  $\text{CaH}_2\text{O}_2$ , Kalkhydrat) zerfällt. Setzt man an Stelle von 0,5 Th. in kleinen Portionen etwa 3–4 Th. Wasser hinzu, so erhält man eine weisse, fettartige Masse, die man „gelöschten Kalk“ nennt.

Dieselbe muss in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen (von Calciumkarbonat herrührend) und unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes, welcher aus Kieselsäure besteht, sich auflösen. In der salpetersauren Lösung entsteht durch Zusatz von Ammoniumoxalat und Natriumacetat ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat. S. auch Aqua Calcariae S. 337.

Nach dem Wortlaute des Arzneibuches ist ein Aetzkalk verwendbar, wie er für Bauzwecke im Handel vorkommt. Er darf nicht zu viel Calciumkarbonat und nicht zu viel in Salpetersäure unlösliche Bestandtheile (Kieselsäure, Sand) enthalten. Man wird daher aus einem grösseren Vorrathe möglichst ungefärbte Stücke auswählen. Der schönste gebrannte Kalk, welcher zur pharmaceutischen Verwendung eigentlich allein benutzt werden sollte, ist der aus weissem Marmor gebrannte, als *Calcaria usta e marmore* in den Preislisten aufgeführt. Vergl. auch Aqua Calcariae S. 336. Zur Zeit ist ein schollige weisse Massen bildender Aetzkalk im Handel, welcher den Eindruck der Feuchtigkeit macht und sich sehr schlecht löscht. Dieser Kalk ist zurückzuweisen bzw. nochmals zu brennen. Anscheinend handelt es sich um ein Nebenprodukt der chemischen Industrie.

**Aufbewahrung.** Am besten hält sich der gebrannte Kalk in weithalsigen Glasgefässen, welche durch Korken dicht geschlossen sind. Der Korkverschluss wird zweckmässig mit Paraffin gedichtet. Weissblechgefässe, welche zur Aufbewahrung von Aetzkalk allgemein üblich sind, bieten auf die Dauer keinen genügenden Schutz gegen das Hinzutreten von Feuchtigkeit und Kohlensäure.

**Anwendung.** Zur Darstellung von *Aqua Calcariae* (s. d.) und als Reagens z. B. bei der Darstellung von *Calcium carbonicum* und *Calcium phosphoricum*. Die technische Anwendung des Aetzkalks ist eine vielseitige, aber hinreichend bekannte. Wichtig ist für Pharmaceuten die Verwendung des gebrannten Kalkes zum Trocknen von Gummiharzen, Kräutern u. s. w. (Kalk-Trockenschrank).

Kalkmilch ist eine Mischung von 1 Th. Kalkhydrat mit 15 Th. Wasser.

*Calcaria saccharata*, Zuckerkalk, Kalksaccharat, vielfach als Antidot empfohlen, wird wie folgt bereitet: 100 Th. Kalkhydrat, 300 Th. Zuckerpulver und 1200 Th. Wasser werden in wohlverschlossener Flasche längere Zeit digerirt. Das Filtrat wird unter Abschluss von Kohlensäure zum Sirup verdampft und zur Trockne gebracht.

## Calcium carbonicum praecipitatum.

**Calciumkarbonat. Kalkkarbonat. Reines oder präcipitirtes kohlen-saures Calcium. Kohlensäurer Kalk. Calcaria carbonica praecipitata. Carbonate de chaux. Praecipitated carbonate of lime.**

Weisses, mikrokrySTALLINISCHES, in Wasser fast unlösliches Pulver. In Essigsäure löst es sich unter Aufbrausen; diese Lösung giebt mit Ammoniumoxalatlösung einen weissen Niederschlag.

1 Th. Calciumkarbonat, mit 50 Th. Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches nicht alkalisch reagirt und beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. — Die mit Hülfe von Essigsäure dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung nicht sofort verändert und durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden.

Die mit Hülfe von Salzsäure dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden.

Die mit Hülfe von Salzsäure aus 1 g Calciumkarbonat dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

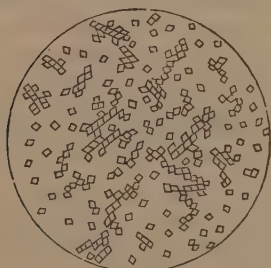
**Vorkommen in der Natur und Handelswaare.** Kohlensäure Kalkerde, Calciumkarbonat, ist ein durch die ganze Natur verbreitetes, oft in enormen Mengen abgelagertes Mineral. Die wichtigsten Calciumkarbonat-Mineralien sind:

1. **Kalkspath**, in allen Gebirgsformationen; bildet rhomboëdrische, farblose, durchsichtige Krystalle. Besonders geschätzt ist der das Licht doppelt brechende isländische Doppelspath.

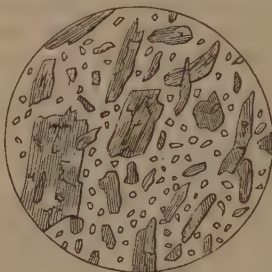
2. **Aragonit**, seltenes Mineral, krystallisirt in geraden, rhombischen Säulen.

3. **Marmor**, ein körnig-krystallisiertes Calciumkarbonat im Urgebirge und Uebergangsgebirge. Weisser Marmor ist nahezu reines Calciumkarbonat.

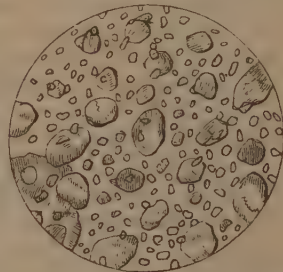
4. **Kalkstein**, von dichter Struktur und muscheligen Bruch; im Uebergangsgebirge, im Flötzgebirge und der tertiären Formation. Enthält neben Calciumkarbonat noch Alkalien, Magnesia, Thonerde, Eisen, Mangan, Kieselsäure.



C.c.p.

Fig. 91.  
præc. Calciumkarbonat.

C.n.p.

Fig. 92.  
Präparirte Austernschalen.

Crt.p.

Fig. 93.  
Schlammkreide. 3—400fache Vergr.

5. **Kreide** oder erdiges Calciumkarbonat, besteht hauptsächlich aus den Schalen mikroskopisch-kleiner Foraminiferen (Polythalamien) und enthält kleine Mengen Thonerde und Eisen. Gemahlen und geschlämmt heisst sie „Schlammkreide“.

6. **Kalktuff** in porösen, erdigen Massen.

7. **Tropfsteine**, die in gewissen Höhlen sich bildenden, aus Calciumkarbonat bestehenden Abscheidungen.

Im Thierreiche ist Calciumkarbonat der Hauptbestandtheil der Korallen, der Schalen der Muscheln und Schnecken, der Eierschalen, ferner ein Bestandtheil der Knochen und der festen Exkrementen mancher Thiere. Man findet es endlich in der Asche der allermeisten Vegetabilien.

**Darstellung.** Man geht zweckmässig von weissem Marmor aus und stellt sich zunächst durch Auflösen desselben in etwa 12procentiger roher Salzsäure eine rohe Calciumchloridlösung her. Um die in derselben etwa enthaltenen Eisenoxydulsalze zu oxydiren, versetzt man die noch schwach saure Lösung mit einem Brei von Chlorkalk und Wasser. Später erwärmt man diese Lösung unter Zusatz einer genügenden Menge von Kalkmilch. Diese scheidet Eisen und Mangan völlig, Magnesium zum grössten Theile in Form von Hydroxyden ab. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche nunmehr als eine reine Lösung von Calciumchlorid angesehen werden kann, stellt das spez. Gewicht und aus demselben den Gehalt von Calciumchlorid  $\text{CaCl}_2$  mit Hülfe einer Tabelle fest. Alsdann fällt man durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumkarbonatlösung den Kalk als Calciumkarbonat aus. Für 111 Th.  $\text{CaCl}_2$  bedarf man 286 Th. (also rund 300 Th.) krystallisiertes Natriumkarbonat





Hatte man Eisen und Magnesia mit Calciumhydroxyd ausgefällt, so reagirt das Filtrat in Folge der Bildung von basischem Calciumchlorid alkalisch. Es empfiehlt sich in diesem Falle, die Calciumchloridlösung vor dem Ausfällen ganz schwach mit Salzsäure anzusäuern.

Bei der Fällung ist es nicht gleichgültig, ob diese bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur vorgenommen wird.

Fällt man bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man einen sehr fein vertheilten, nur schwierig auszuwaschenden Niederschlag, welcher allerdings bei längerem Stehen krystallinisch wird. In kochender Lösung entsteht sofort ein dichter Niederschlag, der die Krystallform des Aragonits zeigt.

Wenn sich das Arzneibuch auch nicht darüber äussert, so empfiehlt es sich doch, die Fällung bei 80–90° C. auszuführen. Der Niederschlag ist dann nicht allzuschwer auszuwaschen. Man wäscht ihn zunächst durch Dekanthiren mit gewöhnlichem Wasser, später auf einem leinenen Kolatorium mit destillirtem Wasser, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigt, hierauf wird der Rückstand getrocknet.

**Eigenschaften.** Das officinelle Calciumkarbonat ist ein trockenes, sehr weisses, zartes, geruch- und geschmackloses, der Zunge anhaftendes Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen, rhomboëdrischen, durchsichtigen Kryställchen besteht, löslich in 20000–30000 Th. kaltem Wasser, dagegen leichter löslich in kohlen säurehaltigem Wasser, und zwar unter Bildung von Calciumbikarbonat; leicht, vollständig, klar und farblos auflöslich in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure. Die Kryställchen des aus kalter Lösung gefällten Calciumkarbonats sind erheblich kleiner als die aus beisser Lösung abgeschiedenen. Letztere eignen sich daher besser für Zahnpulvermischungen.

Beim Glühen geht das Calciumkarbonat wieder in Calciumoxyd über.

Die Formel des Calciumkarbonates ist  $\text{CaCO}_3$ , das Molekulargewicht = 100.

**Prüfung.** Die Auflösung in überschüssiger Essigsäure (hier ist es zu empfehlen, die verdünnte Essigsäure anzuwenden) muss unter Kohlensäureentwicklung vor sich gehen.

In der essigsäuren Lösung entsteht durch Zusatz von Ammoniumoxalat ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , der in Salzsäure und in Salpetersäure löslich ist (Identität).

1) 1 Th. Calciumkarbonat mit 50 Th. Wasser geschüttelt gebe ein nicht alkalisch reagirendes (also neutrales) Filtrat, welches beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt. Alkalische Reaktion und Verdampfungsrückstand würden schliessen lassen, dass das Präparat mangelhaft ausgewaschen wurde und noch Natriumkarbonat<sup>1)</sup> enthält.

2) Die mit Hülfe von Essigsäure (man nehme 1 g Calciumkarbonat, 4 g verdünnte Essigsäure und 45 g Wasser) dargestellte wässrige Lösung (1=50) darf durch Baryumnitratlösung nicht sofort verändert (weisse Trübung von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an) und durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden; es sind daher Spuren von Chlornasserstoff bezw. Chlornatrium zugelassen. (Ueber das chlorfreie Präparat s. w. unten.)

3) Die mit Hülfe von Salzsäure dargestellte wässrige Lösung (1=50) darf durch Uebersättigung mit Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden. Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an solchen Metallsalzen, welche durch Ammoniak gefällt werden, insbesondere Eisenoxyd- und Thonerdesalze. Bei Gegenwart der ersteren würden bräunliche, bei Gegenwart der letzteren ungefärbte Flocken ausgeschieden werden. Die Beobachtung ist jedoch nur auf etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde auszudehnen, da beim längeren Stehen an der Luft sich aus einer mit Ammoniak versetzten Calciumchloridlösung stets Calciumkarbonat ausscheidet.

<sup>1)</sup> Man hüte sich, sodahaltiges Calciumkarbonat zu Zahnpulvern zu verwenden; die Käufer bringen letzteres wegen des laugenhaften Geschmacks mit Protest zurück. Es empfiehlt sich, das für Zahnpulver bestimmte Calciumkarbonat durch den Geschmack zu prüfen.

4) Die aus 1 g Calciumkarbonat und 4—5 g Salzsäure bereitete und auf 50 ccm aufgefüllte Lösung darf durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. Die Beobachtung ist aus schon mehrfach erwähnten Gründen auf etwa 1 Minute zu beschränken. Blaufärbung zeigt Eisenoxydsalze, Rothfärbung Kupfer an.

**Anwendung.** Innerlich genommen neutralisirt das Calciumkarbonat die Säure in den ersten Verdauungswegen unter Abscheidung von Kohlensäure und Bildung der betreffenden Calciumsalze; ein Ueberschuss Calciumkarbonat geht mit den Faeces fort. Ein Theil der Kalksalze wird resorbirt und zur Bildung des Knochengerüstes verbraucht. Man giebt das Calciumkarbonat zu 0,5—1,0—1,5 g als Antacidum bei übermässiger Säurebildung, Diarrhöen, Knochenkrankheiten, Skrophulose. Aeusserlich ist es ein mildes, austrocknendes Mittel, besonders eine viel gebrauchte Grundlage für Zahnpulver.

Unter den Reagentien ist als Calciumkarbonat, *Calcium carbonicum*, ein völlig chlorfreies Präparat zur Prüfung der Benzoësäure aufgenommen. Man gewinnt dasselbe am zweckmässigsten durch Fällung einer Calciumnitratlösung mit Natriumkarbonat und gründliches Auswaschen.

## Calcium phosphoricum.

**Calciumphosphat. Dicalciumphosphat. Phosphorsaure Kalkerde. Kalkphosphat. Calcaria phosphorica. Phosphate de chaux. Sousphosphate de chaux. Phosphate calcaire. Phosphate of lime.**

20 Th. Calciumkarbonat werden mit 50 Th. Salzsäure und 50 Th. Wasser übergossen und, sobald die Einwirkung in der Kälte aufgehört hat, damit erwärmt. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird mit Chlorwasser im Ueberschusse vermischt. Hierauf erwärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und lässt eine halbe Stunde bei 35 bis 40° mit 1 Th. Kalkhydrat stehen. Der filtrirten, mit 1 Th. Phosphorsaure angesäuerten Calciumchloridlösung wird nach dem Erkalten eine filtrirte Lösung von 61 Th. Natriumphosphat in 300 Th. warmem Wasser, die bis auf 25 bis 20° abgekühlt ist, nach und nach unter Umrühren zugesetzt. Hierauf wird das Ganze so lange umgerührt, bis der entstandene Niederschlag krystallinisch geworden ist. Derselbe wird auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der Waschflüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitratlösung nur noch eine schwache Opalescenz zeigt. — Nach vollständigem Abtropfen wird der Niederschlag stark ausgepresst, bei gelinder Wärme getrocknet und fein gepulvert.

Leichtes, weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver, in kalter Essigsäure schwer löslich, in Salzsäure und Salpetersäure ohne Aufbrausen leicht löslich.

Die mit Hülfe von Salpetersäure hergestellte wässrige Lösung (1=20) des Calciumphosphats gebe, mit Silbernitratlösung vermischt, nach vorsichtiger Neutralisirung mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit

einen gelben, dagegen, nach vorherigem Zusatze von Natriumacetatlösung im Ueberschusse, mit Ammoniumoxalatlösung einen weissen Niederschlag. — Mit Silbernitratlösung befeuchtet, werde Calciumphosphat gelb; letzteres geschieht nicht, wenn es zuvor auf Platinblech längere Zeit gegläht war.

Wird 1 g Calciumphosphat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten. — Wird Calciumphosphat mit 20 Th. Wasser geschüttelt, so darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. — Die mit Hülfe von Salpetersäure hergestellte wässrige Lösung (1=20) darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisirend getrübt werden und muss, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, einen rein weissen Niederschlag geben.

Der Glühverlust betrage 25 bis 26 von 100 Theilen.

**Geschichtliches.** Calciumphosphat in verschiedener Gestalt wurde als Arzneimittel schon lange verwendet, bevor man noch seine wahren Bestandtheile kannte.

Weissgebranntes Elfenbein (*Ebur philosophice ustum*), Menschenschädel (*Cranium humanum*), besonders von Menschen, welche eines gewaltsamen Todes gestorben waren, gebranntes Hirschhorn (*Cornu Cervi ustum*), die weissen Exkremente des Hundes (*Album Graecum*), auch Zähne und Knochen von vielen anderen Thieren, also sämtlich Kalkphosphat enthaltende Substanzen, bildeten einen nicht unwesentlichen Theil des Arzneischatzes vor noch etwa hundert Jahren. Ungefähr 1850 wurde das reine Calciumphosphat von Beneke als Ernährungsmittel des Knochengerüsts empfohlen.

**Vorkommen** in der Natur. Calciumphosphat ist sowohl in der anorganischen als auch in der organischen Natur sehr verbreitet und findet sich als Mineral in grösseren Ablagerungen vor. Es ist bis höchstens zu 0,5 Proc. ein Bestandtheil der Ackererde und gelangt aus dieser in die Pflanzen, besonders in die Getreidearten.

Ueber die wichtigsten, Phosphorsäure enthaltenden Mineralien vergl. S. 143.

**Darstellung.** Das Arzneibuch hat zur Darstellung des Calciumphosphates eine so eingehende Vorschrift gegeben, dass wir uns darauf beschränken können, derselben einige erläuternde Bemerkungen hinzuzufügen.

Zunächst schreibt das Arzneibuch vor, „Calciumkarbonat“ zur Darstellung zu verwenden; diesem Wortlaute nach müsste eigentlich das vorhergehende *Calcium carbonicum praecipitatum* zur Darstellung herangezogen werden. Wie sich aber aus dem darauffolgenden Reinigungsverfahren ergibt, wollte man nicht von diesem reinen Präparate ausgehen. Das Ausgangsmaterial für die Bereitung des Calciumphosphates ist vielmehr weisser Marmor.

Die Auflösung des Marmors in dem Gemisch von Salzsäure und Wasser nimmt man am besten in einem Kolben vor, in dessen Ermangelung man auch ein weithalsiges Glasgefäss oder eine Porzellanschale benutzen kann. Wenn in der Wärme eine Einwirkung der Säure auf den Marmor nicht mehr stattfindet, so giesst man die Flüssigkeit ab und versetzt dieselbe mit so viel Chlorwasser, dass der Geruch des Chlors deutlich wahrzunehmen ist. Nach einiger Zeit erwärmt man die Lösung, bis der Geruch nach Chlor völlig verschwunden ist. — Durch den Zusatz des Chlorwassers sind etwa in Lösung befindliche Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze umgewandelt worden. Man setzt dieser Lösung nun einen kleinen Ueberschuss von Kalkmilch hinzu und erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 35–40°.

Durch den Zusatz der Kalkmilch wird etwa vorhandenes Eisenchlorid als Eisenhydroxyd unlöslich abgeschieden.

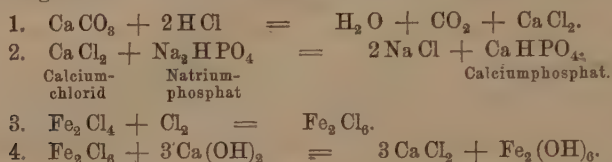
Die nach dem Absetzen filtrirte Lösung ist eisenfrei, aber sie enthält basisches Calciumchlorid, was sich daran zeigt, dass sie alkalisch reagirt und durch Aufnahme



von Kohlensäure an der Luft sich trübt. Um dieses basische Calciumchlorid zu zersetzen, ist der Zusatz von Phosphorsäure<sup>1)</sup> vorgeschrieben. — Durch denselben erhält die Lösung eine sehr schwach saure Reaktion, welche bei der nun folgenden Fällung mit Natriumphosphat die Erlangung des gewünschten Präparates gewährleistet. Die Fällung ist bei verhältnissmässig niedriger Temperatur vorzunehmen und die Flüssigkeit sammt Niederschlag so lange zu rühren, bis der ursprünglich sehr fein vertheilte Niederschlag krystallinisch geworden ist.

Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, gewaschen und nach dem bei gelinder Wärme bewirkten Austrocknen gepulvert.

Die bei der Darstellung sich abspielenden Vorgänge lassen sich in folgende Formeln bringen:

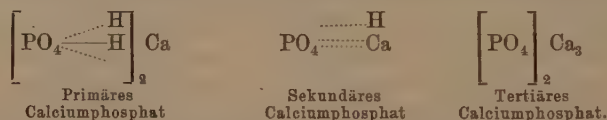


Das von dem Arzneibuche vorgeschriebene Calciumphosphat ist das sekundäre Calciumphosphat oder Dicalciumorthophosphat  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Je nach den Bedingungen nämlich, unter denen man die Fällung einer Calciumchloridlösung durch Natriumphosphat vor sich gehen lässt, erhält man verschieden zusammengesetzte Calciumphosphate und zwar:

Tertiäres Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  entsteht durch Fällung einer mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemachten Calciumchloridlösung mittels Natriumphosphat. Ist in Wasser unlöslich, leicht gelöst wird es von Säuren, ja schon von kohlensäurehaltigem Wasser.

Sekundäres Calciumphosphat  $\text{PO}_4\text{HCa} + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Fällung neutraler Calciumchloridlösung mittels Natriumphosphat. In Wasser kaum löslich. Es ist das Präparat des Arzneibuches.

Primäres Calciumphosphat  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus Lösungen der beiden vorhergehenden Salze in verdünnter Phosphorsäure in Form rhombischer Tafeln.

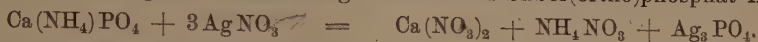


**Eigenschaften.** Das officinelle Calciumphosphat ist ein rein weisses, zartes, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, in Wasser beinahe unlösliches, ohne Aufbrausen in Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure leicht lösliches Pulver. In Kohlensäure enthaltendem Wasser, auch in Natriumchlorid- und Ammoniumsalzlösungen ist es etwas löslich. Es enthält verschiedene Mengen Krystallwasser, je nach der Wärme, bei welcher die Fällung geschah, und der Länge der Zeit, in welcher der Niederschlag in der Fällungsflüssigkeit verblieb. Die chemische Zusammensetzung des nach dem Arzneibuche bereiteten Präparates entspricht der Formel  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Molekulargewicht ist = 172.

Die mit Hülfe von Salpetersäure bereitete wässrige Lösung (1 = 20) bleibt auf Zusatz von Ammoniumoxalat klar; fügt man aber der Mischung Natriumacetat hinzu, so dass man an Stelle der freien Salpetersäure jetzt freie Essigsäure hat, so erfolgt Ausscheidung eines weissen Niederschlages von Calciumoxalat  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . — Wird die Salpetersäure-Auflösung mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt, so entsteht in der neutralen Lösung auf Zusatz von Silbernitratlösung ein gelber Niederschlag von Silberphosphat. Da dieses sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist, so muss diese Reaktion in durchaus neutraler Flüssigkeit erfolgen. In

<sup>1)</sup> Pharm. Germ. II. liess mit Essigsäure ansäuern.

der mit Ammoniak neutralisirten Lösung befindet sich Calciumammoniumphosphat  $\text{Ca}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ . Der gelbe Niederschlag ist neutrales Silber(ortho)phosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .



Wird Calciumphosphat direkt mit Silbernitratlösung befeuchtet, so färbt es sich gleichfalls gelb, wobei sich sekundäres Silber(ortho)phosphat  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$  bildet, welches gelbe Färbung besitzt.



Wurde das Salz jedoch vorher stark gegläht, so färbt es sich mit Silbernitratlösung nicht mehr gelb, da es alsdann unter Wasserverlust



in Calciumpyrophosphat übergegangen ist, welches sich mit Silbernitratlösung zu weissem Silberpyrophosphat  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$  umsetzt.

**Prüfung.** Von den eben erwähnten Identitätsreaktionen abgesehen, schreibt das Arzneibuch vor die Prüfung auf: Arsen, Sulfate, Chloride, Metalle und den richtigen Wassergehalt.

1) Wird 1 g Calciumphosphat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so darf im Laufe einer Stunde eine (braune) Färbung nicht eintreten. Braunfärbung, von metall. Arsen herrührend, würde auf die Anwesenheit von Arsenverbindungen schliessen lassen, welche voraussichtlich in dem angewendeten Natriumphosphat anwesend waren. Vergl. S. 156.

2) Wird Calciumphosphat mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden. Eine Trübung würde ebenfalls aus dem benutzten Natriumphosphat herstammende Schwefelsäure, bezw. Calciumsulfat anzeigen. Das Ansäuern mit Essigsäure hat den Zweck, das Ausfallen von Baryumphosphat zu verhindern.

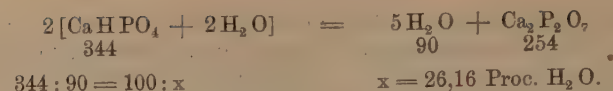
3) Man bereite eine Auflösung von 1 g Calciumphosphat in etwa 6 ccm Salpetersäure und 13 ccm Wasser. Ein Theil dieser Lösung darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisirend getrübt werden. Eine starke weissliche Trübung zeigt einen unerlaubt hohen Gehalt an Chloriden an.

Die Fassung des Arzneibuches ist hier nicht ganz genau. Es muss Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden sein, um die Ausscheidung von gelbem Silberphosphat zu verhindern. — Ein anderer Theil der salpetersauren Lösung muss, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, einen rein weissen Niederschlag geben oder vielmehr: die salpetersaure Lösung muss mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit einen rein weissen Niederschlag von tertiärem Calciumphosphat geben, welches seine rein weisse Farbe durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändern darf. Kupfer, Blei, namentlich aber Eisen werden in Folge Bildung der betreffenden Sulfide dem Niederschlage eine mehr oder weniger schmutzige Färbung ertheilen. Zink würde bei dieser Prüfung sich dem Nachweise entziehen; man würde es auf finden können, wenn man die salpetersaure Lösung zunächst mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit fällte und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzte; ein hierbei entstehender weisser Niederschlag wäre Zinksulfid  $\text{ZnS}$ .

4) Erhitzt man 1 g Calciumphosphat in einem Tiegel aus Platin oder Porzellan zur hellen Gluth, so soll der Glühverlust nicht mehr als 0,25 bis 0,26 g betragen. Im Rückstande also müssten 0,74 bis 0,75 g verbleiben. Diese Prüfung soll feststellen, dass das Präparat die Zusammensetzung



hat. Dieses nämlich geht beim Glühen, welches vorsichtig einzuleiten und langsam zu steigern ist, in wasserfreies Calciumpyrophosphat  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  über, wobei es theoretisch 26,16 Proc. Wasser verliert



Diese Zahl ist für die Praxis auf 25 bis 26 Proc. abgerundet worden.

**Anwendung.** In physiologischer Beziehung ist das phosphorsaure Calcium ein nothwendiges Material zum Aufbau des thierischen Knochengerüsts und unerlässlich bei der Zellenbildung. Obgleich man den grössten Theil des eingeführten Phosphats in den Faeces wiederfindet, so hat sich dennoch sein Gebrauch bei Knochenerweichung, Rhachitis, Knochenfrakturen, bei Oxalurie mit Diarrhöe, skrophulösen Leiden, Geschwüren, Diarrhöe der Kinder in der Zahnungsperiode, allein oder mit tonischen Mitteln (besonders Eisenoxyd), in Gaben von 0,5—1,0—2,0 g heilsam erwiesen.

## Calcium sulfuricum ustum.

**Gebrannter Gips.** Gebranntes Calciumsulfat. *Calcaria sulfurica usta.* **Gypsum ustum.** *Plâtre cuit.* *Sulfate de chaux calcinée.* **Gypse calciné.** **Burnt plaster.** **Burnt gypsum.**

Weisses Pulver, von dem 1 Theil, mit 0,5 Theilen Wasser gemischt, innerhalb 5 Minuten erhärten muss.

**Vorkommen und Nomenclatur.** Calciumsulfat, d. i. schwefelsaurer Kalk, ist in der Natur weit verbreitet. Dasselbe kommt in wasserfreiem Zustande, also von der Zusammensetzung  $\text{CaSO}_4$ , als Anhydrit, vor. Mit Wasser chemisch verbunden, bildet es den Gips (Gyps), welcher die Zusammensetzung  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  besitzt.

Der Gips krystallisirt in monoklinischen, säulen- oder tafelförmigen Krystallen, welche häufig in Zwillingen auftreten und dann die sog. Schwalbenschwanzkrystalle bilden. Bisweilen findet sich Gips in weit ausgedehnten Tafelablagerungen als Gips-spath (Gipsglas, Marienglas, Frauenglas, Fraueneis, Selenit), ferner in parallel mit einander verbundenen, krystallinischen Fasern (Stengel-, Faser-, Seiden-, Atlasgips). Alabaster ist ein weisser, körnig-krystallinischer Gips.

Der wasserhaltige Gips hat das spez. Gewicht 2,31; von Wichtigkeit ist sein Verhalten beim Erhitzen. Beim Erhitzen im Luftstrome verliert er bei 90—96° einen Theil seines Wassers. Nachdem 15 Proc. verflüchtigt sind, entweicht kein Wasser mehr, bis die Temperatur 105° ist. Von 105—170° geht der Rest des Wassers fort, wobei zwischen 130 und 150° nochmals eine Periode des Stillstandes eintritt.

Der seines Wassers zum grössten Theile beraubte Gips heisst „gebrannter Gips“. Derselbe hat die Eigenschaft, beim Anrühren mit einer angemessenen Menge Wasser unter schwacher Selbsterwärmung einen Brei zu geben, welcher unter geringer Ausdehnung (füllt daher die Gussformen sehr rein aus) nach einigen Minuten erhärtet. Diese Erhärtung hat ihren Grund hauptsächlich darin, dass beim Mischen des gebrannten Gipses mit Wasser ausser dem Hydrat  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  sich noch eine gesättigte Lösung des letzteren bildet, welche von dem anfangs porösen Materiale aufgesogen wird. Durch die Ausbreitung dieser Lösung über eine grosse Oberfläche wird ein rasches Trocknen bedingt, wobei sich Gipskrystalle ausscheiden, welche die einzelnen Gipsheilchen fest mit einander verkitten. Wurde der Gips beim Brennen über 200° C. erhitzt, so giebt er beim Anrühren mit Wasser nicht mehr einen sofort erhärtenden Brei; der Gips heisst alsdann todtgebrannt. — (Todtgebrannter Gips wird Annalin genannt.)

Zur **Darstellung** des gebrannten Gipses kann nur wasserhaltiger natürlicher Gips benutzt werden; Anhydrit giebt beim Anrühren mit Wasser keinen erhärtenden Brei.

Kleine Mengen Gips erhitzt man zum Zweck der Entwässerung in Form eines groben Pulvers unter Umrühren in flachen eisernen Kesseln, so lange eine darüber gehaltene kalte Glasscheibe beschlägt. Grössere Mengen brennt man in einem gewöhnlichen Backofen. Nachdem der Backofen geheizt ist und die Kohlen herausgenommen sind, giebt man den Gips in ungefähr taubeneigrossen Stücken auf die Sohle des Ofens



schliesst die Thür und überlässt ihn anderthalb Tage dieser Wärme. Wenn ein in das Mundloch des Ofens gehaltenes kaltes Stück Glas nicht mehr beschlägt, so ist die Entwässerung beendet. In Gipsbrennereien benutzt man Gipsöfen, welche eine den Kalköfen ähnliche Einrichtung haben. In allen Fällen ist es Aufgabe des Gipsbrenners, die Entwässerung bei relativ niedriger Temperatur zu bewirken und eher einige Procente Wasser im Gips zu lassen, als durch zu starke Hitze die Entwässerung vollständig zu machen, d. h. den Gips todzubrennen. Auch der nicht völlig entwässerte Gips zeigt die gleiche Fähigkeit, mit Wasser einen schnell erhärtenden Brei zu bilden.

**Handelswaare.** Der gebrannte Gips kommt gepulvert, oder, wie es in der Kunstsprache heisst, klargeschlagen oder gemahlen, in hölzernen Fässern verpackt, in den Handel. Die beste, für pharmaceutische Zwecke geeignetste Sorte ist der von den Bildhauern benutzte „Alabastergips“.

**Eigenschaften.** Der gebrannte Gips bildet ein weisses oder auch ein schmutzig weisses, trockenes, amorphes Pulver, welches mit der Hälfte seines gleichen Gewichtes Wasser in einigen Minuten zu einer harten, schwer zu zerbrechenden Masse erstarrt. Der gebrannte Gips des Handels enthält in der Regel noch etwa 5 Proc. Wasser.

**Aufbewahrung.** Obgleich der gebrannte Gips an der Luft nur sehr langsam Wasser anzieht, so empfiehlt es sich doch, ihn in gut schliessenden Gefässen aus Glas, Steingut oder Blech an einem trocknen Orte, am besten im Trockenschranke, aufzubewahren. Zweckmässig ist es, ihn in  $\frac{1}{4}$ -Pfundbüchsen von Blech einzufüllen und diese durch Umkleben von Papierstreifen zu verschliessen. Auch diese Büchsen sind im Trockenschranke aufzubewahren.

**Anwendung.** Das Arzneibuch nahm den gebrannten Gips nur wegen seiner häufig vorkommenden chirurgischen Verwendung bei Knochenbrüchen auf. Gebrannter Gips wird mit etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser von mittlerer Temperatur zu einem Brei angemacht und damit in circa 1 cm dicker Lage mit Hülfe eines Stückes baumwollenen Zeuges das betreffende Glied eingehüllt. Will man die Erhärtung des Gipsbreies verlangsamen, so erreicht man dies durch einen Zusatz von wenig Glycerin. Eine Mischung aus 100 gebranntem Gips, 50 Wasser und 5 Glycerin erhärtet erst nach einer Stunde; dagegen beschleunigt man das Erhärten durch Zusatz von Wasserglas. Im pharmaceutischen Laboratorium benutzt man den Gips zum Lutiren der Apparate. Mit Mehl gemischt, auch wohl mit Anis aromatisirt, wendet man ihn als Ratten- und Mäusegift an. In den Künsten und in der Technik ist seine Anwendung eine ausgedehnte.

## Camphora.

Kampher. Kampfer. Japan-Kampher. Camphre. Camphor.

Von *Cinnamomum Camphora*. Weisse, krystallinische, mürbe Masse oder Krystallpulver; Geruch und Geschmack stark und eigenartig. In offener Schale verdampft Kampher beim Erwärmen nach kurzer Zeit vollständig. In Wasser nur sehr wenig löslich, aber reichlich in Aether, Chloroform, Weingeist; mit der einen oder anderen der drei letzteren Flüssigkeiten besprengt, lässt sich der Kampher leicht pulvern.

**Geschichtliches.** Der Kampher scheint den alten Griechen und Römern nicht bekannt gewesen zu sein. Aëtius aus Amida in Mesopotamien, im 6. Jahrhundert n. Chr. Arzt in Konstantinopel, erwähnt in seinen Werken eine Substanz, welche für Kampher gehalten werden kann. Im 11. und 12. Jahrhundert war der Kampher in Europa bekannter und zur Zeit des Paracelsus schon sehr im Gebrauch. Seine Abstammung kannte man nicht genau, doch dürfte der zuerst nach Europa gebrachte Kampher

Borneo-Kampher gewesen sein, an dessen Stelle später die jetzige Droge trat. In Deutschland wird er schon von der heiligen Hildegard erwähnt. Agricola in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts beschreibt ihn (Caphura) als ein sublimirtes Erdharz. Im 18. Jahrhundert waren es die Holländer, welche den Kampherhandel an sich gerissen hatten und Europa mit Kampher versorgten.

**Gewinnung und Handelssorten.** Sämmtliche Theile des Kampherbaumes enthalten eine beträchtliche Menge eines ätherischen Oels, dessen Hauptbestandtheil, neben Terpenen und verwandten sauerstoffhaltigen Körpern, der Kampher bildet. *Cinnamomum Camphora* F. Nees et Eberm., *Laurus Camphora* L, *Camphora officinarum* C. Bauhin, Familie der Lauraceae, ist ein mächtiger, bis 40 m hoher Baum mit unscheinbaren Blüten und steifen, abwechselnd gestellten Blättern, welche oberseits stark glänzend sind.

Die Verbreitung des Kampherbaumes erstreckt sich über die Küste Ostasiens von Cochinchina bis zur Mündung des Jang-tse-Kiang, die Inseln Hainan, Formosa, die Riukiu-Inseln und über diejenigen Theile Japans, welche südlich vom 34. Breitengrade liegen. Für den europäischen Handel kommen hauptsächlich Formosa und Japan in Betracht, welche etwa gleiche Mengen Kampher liefern.

Die **Gewinnung** des Kamphers findet in Japan auf folgende Weise statt: Auf einem aus rohem Mauerwerk errichteten Feuerherd ruht eine eiserne Pfanne und auf dieser ein fassartiges hölzernes Gefäss mit durchlöcherter Boden. Im oberen Theile der Seitenwand des Fasses ist ein Bambusrohr mit Lehm dampfdicht eingekittet, welches den Destillirapparat mit der Kühlvorrichtung verbindet. Diese besteht aus zwei hölzernen Kästen, die derartig in einander gesetzt sind, dass der innere, in welchen die Dämpfe geleitet werden, ganz von dem in den äusseren Kasten fliessenden Kühlwasser umspült wird.

Nachdem das Fass mit Kampherholzspähnen gefüllt ist, wird das Wasser in der Pfanne zum Sieden erhitzt. Der Wasserdampf streicht durch die Spähne und strömt beladen mit Kampheröldämpfen in den Kühlapparat, wo beide sich condensiren. Das auf dem Wasser schwimmende halb feste und halb flüssige Gemisch von Kampher und Kampheröl wird nach beendeter Destillation abgeschöpft und durch Stroh filtrirt, wodurch der feste Theil, der Kampher, zurückgehalten wird. Das Kampheröl, früher dem ärmsten Theil der Bevölkerung als billiges Beleuchtungsmaterial dienend, wird jetzt ebenfalls nach Europa verschifft, wo es hauptsächlich auf Kampher und Safrol verarbeitet wird.

Auf Formosa wird der Kampher nach einem ähnlichen, aber noch primitiveren Verfahren gewonnen. Die Dämpfe werden hier nicht in einem besonderen Kühlapparat, sondern einfach in irdenen Töpfen, die über den Destillirapparat gestülpt werden, condensirt.

**Rohkampher.** Der auf die eine oder die andere Art erhaltene Rohkampher stellt eine schmutzig weisse oder röthliche, oft mit Rindenstückchen und Schmutztheilen verunreinigte Masse von krümeliger Beschaffenheit dar.

Der Japankampher (Tubbenkampher) enthält gewöhnlich weniger Verunreinigungen als der Formosakampher. Er kommt in sogenannten Tubben (englisch tubes) von etwa 80 Kilo Inhalt in den Handel. Diese Tubben sind von einem Mattengeflecht umgebene Holzbottiche. Der Formosakampher (Kistenkampher) wird in 50 bis 60 Kilo haltende Kisten verpackt, die mit einer dicken Bleifolie ausgeschlagen sind.

**Raffinirter Kampher.** Die Reinigung des Rohkamphers, das Raffiniren, wurde zuerst in Venedig, später ausschliesslich in Holland ausgeführt. Grössere Kampher raffinerien bestehen gegenwärtig ausser in Holland noch in Hamburg, London, Paris und Philadelphia. Nach dem älteren Verfahren wird der Rohkampher unter einem Zusatz von gebranntem Kalk in gläsernen Flaschen „Bombolas“ der Sublimation unterworfen, wobei auf gleichmässige, etwas über den Schmelzpunkt des Kamphers zu haltende Temperatur geachtet werden muss. Der Kampher sublimirt an die obere Wölbung der Flasche, welche man nach beendeter Operation noch warm durch Auflegen nasser Tücher zum Springen bringt, um das Sublimat herausnehmen zu können. Die so erhaltenen Kampherkuchen sind kreisrund, auf der einen Seite konkav, auf der anderen konvex, in der Mitte mit einem Loche versehen und etwa 3—5 Kilo schwer.

In Philadelphia benutzt man an Stelle der Glasflaschen eiserne, auseinandernehmbare Gefässe.

Neuerdings wird auch Kampher in Pulverform dargestellt. Man erhält denselben durch rasches Abkühlen von Kampherdämpfen vermittelst kalter Luft. Kampher in Plattenform wird durch starken Druck hydraulischer Pressen aus Kampherpulver erhalten.

**Eigenschaften.** Der sublimirte Kampher bildet eine farblose, durchscheinende, undeutlich krystallinische, zähe Masse. Er lässt sich mit dem Messer schneiden und zeigt dann eine glänzende Schnittfläche. Der Bruch ist faserig und bröckelig. Er fühlt sich fettig an, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, durchdringenden Geruch und einen brennend scharfen, bitterlichen und hintennach kühlenden Geschmack. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Kampher ziemlich schnell und sublimirt lebhaft beim Erwärmen. Auf Wasser geworfene Kampherstückchen gerathen in Folge des starken Verdunstens in Rotation. Die Bewegung hört jedoch auf, sobald man etwas Fett oder Oel auf das Wasser bringt.

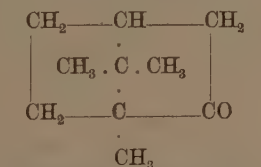
Das spezifische Gewicht des Kamphers ist 0,922 bei 10°. Er schmilzt bei 177° und siedet bei 207–208° (Thermometer ganz im Dampf.)

Der polarisirte Lichtstrahl wird durch eine alkoholische Kampherlösung nach rechts abgelenkt (Rechtskampher)  $[\alpha]_D = +44,22^\circ$ . Der Kampher krystallisirt aus Lösungsmitteln oder beim langsamen Sublimiren in hexagonalen Tafeln. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, in Terpenen, in ätherischen und in fetten Oelen, sowie in Essigsäure und Schwefelsäure. Seine Löslichkeit in Wasser ist nur gering (1:1200). Von Schwefligsäureanhydrid absorbirt der Kampher unter Verflüssigung über 300 Volumina. Diese Verbindung, die neuerdings unter dem Namen *Thiocamf* als Desinfektionsmittel empfohlen wird, lässt beim Erwärmen die schweflige Säure wieder entweichen, während unveränderter Kampher zurückbleibt. Die Eigenschaft sich zu verflüssigen zeigt der Kampher auch beim innigen Vermischen mit verschiedenen festen Substanzen wie: Chloralhydrat, Karbolsäure, Menthol, Thymol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Resorcin, Mono- und Trichloressigsäure, Pyrogallussäure und anderen.

Der Kampher findet sich ausser im Kampherbaum noch in den ätherischen Oelen einiger Pflanzen, und zwar im Oele der Wurzelrinde von *Cinnamomum zeylanicum*, im Rosmarinöl und Spiköl (Lallemand), im Salbeiöl (Muir) und im Lavendelöl (Dumas). Das Vorkommen im letzteren Oele bedarf jedoch noch der Bestätigung, denn neuere Versuche, Kampher aus Lavendelöl zu isoliren, waren erfolglos.

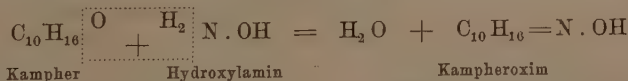
Der aus dem Oele von *Pyrethrum Parthenium* Sm. (Chautard) gewonnene Kampher ist der dem gewöhnlichen optisch isomere Links-Kampher.

**Chemie.** Der zu den Terpenen  $C_{10}H_{16}$  in naher Beziehung stehende Kampher hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$ . Für seine Konstitution sind verschiedene Formeln aufgestellt worden, von denen die neue Bredt'sche<sup>1)</sup> Formel das chemische Verhalten des Kamphers am besten erklärt. Vergl. auch S. 60.



Kampherformel (nach Bredt).

Der Kampher gehört in die Körperklasse der Ketone. Als solches ist er befähigt, sich mit Hydroxylamin  $NH_2OH$  zu verbinden und ein Oxim,

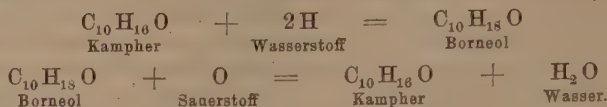


das bei 118° schmelzende Kampheroxim  $C_{10}H_{16}NOH$ , zu bilden. Reduzirende Mittel führen den Kampher in ein Gemisch von zwei sekundären Alkoholen, Borneol und

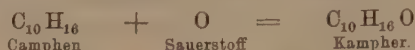
<sup>1)</sup> Berichte d. d. chem. Gesellsch. 26, 3047.



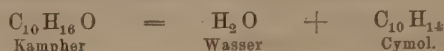
Isoborneol, über, welche beide durch Oxydation wieder in Kampher zurückverwandelt werden können.



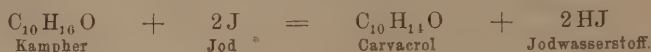
Camphen liefert bei der Oxydation ebenfalls Kampher.



Wasserentziehende Mittel, wie Zinkchlorid und Phosphorsäureanhydrid, lassen durch Abspaltung eines Moleküls Wasser Cymol entstehen.



Durch Erhitzen mit Jod wird Carvacrol  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OH}$  gebildet.



Vom Kampher gelangt man durch Oxydation zu verschiedenen Säuren, von welchen die Kamphersäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , die auch medicinische Anwendung gefunden hat, die wichtigste ist. (Vgl. unter Acidum camphoricum.)

Kampher addirt leicht Brom unter Bildung von Kampherdibromid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$ . Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zerfällt diese Verbindung in Monobromkampher und Bromwasserstoff.



*Camphora monobromata* schmilzt bei  $76^\circ$ , siedet bei  $274^\circ$  und wird innerlich als Arzneimittel angewendet.

Das oben erwähnte Borneol (der Borneokampher)  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  kommt auch fertig gebildet in der Natur vor. In den Höhlungen und Rissen des Holzes und unter der Rinde von *Dryobalanops Camphora* Colebr. (Familie der Dipterocarpaceen) findet es sich als krystallinische Masse und wird als Borneokampher, Baroskampher, malayischer Kampher oder Sumatrakampher bezeichnet (Rechts-Borneol).

Der Blumea- oder Ngai-Kampher von *Blumea balsamifera* D. C., einer Komposite Indiens und Chinas, ist ebenfalls Borneol (Links-Borneol).

Borneol findet sich als Essigester in den Fichtennadelölen, sowie in den ätherischen Oelen von *Satureja Thymbra* und *Thymus capitatus* und neben der eben genannten Verbindung als Isovaleriansäureester sowohl im europäischen wie im japanischen Baldrianöl. Im Thymianöl findet sich Borneol in sehr geringer Menge als Ester einer niederen Fettsäure. Es bildet ferner einen Bestandtheil des Oeles von *Pyrethrum Parthenium* Sm., des Rosmarinöles, des Spiköles, sowie des Citronellöles.

Das Borneol bildet sechsseitige Blättchen oder Tafeln und besitzt einen gewürzhaften, an Kampher und Rainfarn erinnernden Geruch. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei  $203\text{--}204^\circ$ , siedet bei  $212^\circ$  und lenkt den polarisirten Lichtstrahl, je nach seiner Herkunft, entweder nach rechts oder nach links ab.

Isoborneol<sup>1)</sup>, welches auch durch Anlagerung von Wasser an Camphen erhalten werden kann, krystallisirt im hexagonalen System, schmilzt (im zugeschmolzenen Rohr) bei  $212^\circ$  und existirt sowohl in rechtsdrehender wie in linksdrehender Modifikation.

**Prüfung.** Bei der eigenthümlichen Beschaffenheit des Kamphers sind Verfälschungen, die sich nicht auf den ersten Blick verrathen würden, kaum möglich.

**Gepulverter Kampher**, *Camphora trita*, wird dadurch hergestellt, dass man Kampherstücke mit Weingeist oder Aether besprengt und in einem porzellanenen Mörser zerreibt. Das Pulver wird nicht durch ein Sieb geschlagen. Man lässt

<sup>1)</sup> Bertram u. Walbaum. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 49, 1.

den Weingeist oder Aether kurze Zeit abdunsten und schüttet das Pulver locker in sein Standgefäß, was hier ein dicht zu verschliessendes Glas ist. Nach einiger Zeit wird der gepulverte Kampher wieder körnig.

Der Borneokampher lässt sich ohne Zusatz von Weingeist zu Pulver verreiben. Dieser Kampher wird im Orient zu religiösen Ceremonieen verbraucht.

**Aufbewahrt** wird der Kampher in gläsernen oder porzellanenen Gefässen mit weiten Oeffnungen, welche dicht verschlossen werden müssen. Grössere Kamphervorräthe bewahrt man am besten in Büchsen aus Weissblech oder in Kästen, welche mit Blech ausgeschlagen sind, auf. Die Kamphergefässe müssen einen kühlen Standort haben.

**Anwendung.** Der Kampher wirkt in kleineren Gaben beruhigend, in grösseren erregend auf das Nervensystem und erstreckt diese Wirkung besonders auf die Nerven der Respirations-, Circulations- und Geschlechtsorgane. Man giebt ihn zu 0,03 bis 0,06 bis 0,1 g als lähmungswidriges, krampfstillendes, resorbirendes Mittel bei Krankheiten des Darmkanals, des Herzens, der Respirationsorgane, bei Nervenkrankheiten, Nymphomanie, Hautkrankheiten, gegen Opium- und Cantharidenvergiftung. Ferner zu subkutanen Injektionen, in Aether oder fetten Oelen gelöst, bei Collapsus. Uebrigens ist Kampher keine absolut harmlose Substanz, im Gegentheil, es sind wiederholt Vergiftungen durch denselben beobachtet worden.

Aeusserlich wendet man ihn bei typhösen und brandigen Zuständen, gegen Speichelfluss, Rheumatismus, Nervenschmerzen etc. an. Als ein gutes Zahnschmerzmittel dient eine gesättigte Lösung des Kamphers in Aetherweingeist oder Chloroform. Häufig ist der Gebrauch, den Kampher in kleinen Stücken in Watte gehüllt gegen Zahnschmerz in das Ohr zu stecken. Zur Beseitigung rother Wangen und zur Erzeugung blasser Gesichtsfarbe tragen junge Damen bisweilen Kampher auf der Brust.

**Dispensation.** Zur Herstellung von Pulvermischungen zerreibt man den Kampher zuerst mit Weingeist und fügt dann die anderen pulverförmigen Bestandtheile unter Reiben mit dem Pistill hinzu, wobei man starkes Aufdrücken vermeidet, da sich sonst der Kampher an Pistill und Mörserwand festsetzt. Kampher enthaltende Pulver werden in gläsernen Gefässen, oder in Wachspapier dispensirt. Wird der Kampher in wässerigen Mixturen verordnet, so mischt man ihn zuerst mit dreimal soviel Arabischem Gummi, oder kommt Zucker, Traganth, Eigelb etc. zur Mixtur, mit diesen, und verdünnt unter Reiben die Mischung allmählich mit Zuckersaft oder Wasser. Wird er Oel- oder Balsam-Emulsionen zugesetzt, so löst man ihn zuvor unter Schütteln und gelindem Erwärmen in den Oelen, welche emulgirt werden sollen. Ein vorzügliches Umhüllungsmittel für Kampher in wässerigen Flüssigkeiten ist kohlensaure oder gebrannte Magnesia. Viele trockne oder harte Harze macht der Kampher durch seine Gegenwart flüssig oder weich. In Mischungen mit einigen Gummiharzen und Harzen, besonders dem Stinkasant, verliert er allmählich seinen Geruch. Zu Salben wird er mit etwas fettem Oel angerieben. In dieser Form wird er auch den geschmolzenen, aber nicht zu heissen Pflastern zugesetzt. 8 Theile fettes Oel lösen 3 Theile Kampher.

**Technische Verwendung** findet der Kampher zur Darstellung des Cellulordes (aus Schiessbaumwolle und Kampher bestehend) und zur Fabrikation gewisser Sorten rauchschwachen Schiesspulvers, als Mottenmittel u. s. w. El. Gildemeister.

## Cantharides.

**Spanische Fliegen. Pflasterkäfer. Blasenkäfer. Mouches d'Espagne. Blistig-flies.**  
**Spanish-flies.**

Der möglichst wenig beschädigte Käfer *Lytta vesicatoria*, von schön glänzend grüner und besonders in der Wärme blau schillernder Farbe, 1,5 bis gegen 3 cm lang und 6 bis 8 mm breit, von starkem, unangenehmem Geruche. Beim Verbrennen dürfen 100 Th. nicht über 8 Th. Asche liefern.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 0,05 g.  
Grösste Tagesgabe 0,15 g.

**Geschichtliches.** Unter dem Namen *κάρθαρις* verstanden bereits die Griechen einen blasenziehenden Käfer, doch ist dies nicht *Lytta vesicatoria* gewesen, die erst gegen Ende des Mittelalters in medizinische Verwendung genommen wurde. Ebenso scheinen die von Plinius erwähnten, bei den Römern benutzten Käfer anderen Arten (*Mylabris cichorii*) angehört zu haben.

**Beschreibung.** *Lytta vesicatoria* Fabricius (*Meloë vesicatoria* L., *Cantharis vesicatoria* G.) ist ein Käfer aus der Familie der Meloidae. Daher ist die Bezeichnung spanische Fliege eine unrichtige, ja sogar eine doppelt unrichtige, da das Insekt zu Spanien in keinen besonderen Beziehungen steht. Dasselbe ist länglich, fast cylindrisch, hat eine Länge von 1,5 bis 2,5 cm (die Angabe des Arzneibuches ist etwas hoch gegriffen) und eine Breite von 5 bis 8 mm. Es erscheint von oben gesehen glänzend smaragdgrün oder goldgrün, nur das Abdomen ist etwas bläulich oder kupferfarben und die Beine, sowie die fadenförmigen, 11gliedrigen Fühler schwarz. Der breite, gesenkte Kopf ist fast herzförmig, am Scheitel mit einer tiefen Rinne versehen, feinpunktirt und weissgrau behaart, mit braunen, halbnierenförmigen Augen und kurzen Kieferntastern mit abgestutztem Endgliede. Das unterste Glied der Fühler ist länger als die übrigen und behaart. Das Halsschild ist schmal, vor der Mitte eckig erweitert, nach hinten verengt; das Brustschild ist fast viereckig, stärker zottig als der übrige Körper, mit stumpf, dreieckigem Schildchen und schmaler als das langgestreckte, unterwärts dichtbehaarte, 8gliedrige Abdomen, das von den beiden oberwärts schön grünen, feingerunzelten und mit zwei feinen Längsrippen versehenen, unten braunen, biegsamen, nach hinten abgerundeten Flügeldecken bedeckt wird; die Flügel sind gross, häutig, geadert, braun. Von den sechs behaarten, schlanken Beinen haben die beiden vorderen Paare 5gliedrige, das hintere 4gliedrige Tarsen mit in zwei ungleiche Hälften gespaltenen Klauen. Das Männchen ist schmaler und reiner grün als das Weibchen und hat Fühlhörner, die halb so lang wie der Körper sind. Das Weibchen ist gelbgrün; seine Fühler sind nur halb so lang. Ferner hat das Weibchen am unteren Ende des Schienbeines zwei Dornen (das Männchen 1) und jederseits neben dem After ein 2gliedriges Anhängsel. Das Durchschnittsgewicht beträgt 0,1 g.



Fig. 94.  
*Lytta vesicatoria* Fabricius.  
e Eier.

Interessant ist die **Entwicklung des Insekts.** Nach Beaugregard's Untersuchungen legt das Weibchen die Eier in die Erde, wo aus ihnen eine sehr bewegliche und zum Graben geschickte Form hervorgeht, die im Boden zu den Zellen unterirdisch bauender Bienenarten zu gelangen sucht, in deren Nähe die Eier abgelegt werden, und hier zur Larve umgebildet, den Inhalt dieser Zellen aufzehrt. Dann bohrt sich die Larve tiefer in die Erde und verbringt dort den Winter im Zustande einer Pseudonymphe, um im nächsten Sommer nach vollendeter Entwicklung hervorzukommen.

**Vorkommen und Einsammlung.** Der Käfer findet sich durch ganz Süd- und Mitteleuropa verbreitet, wo er in wechselnden Mengen auf Oleaceen (*Fraxinus*, *Syringa*, *Ligustrum*), Caprifoliaceen (*Sambucus*, *Lonicera*), *Acer*, *Populus*, *Larix* in den Monaten Mai bis Juli vorkommt. Sehr häufig ist er in Oesterreich, Ungarn, Rumänien und im südlichen Russland, wo er in solchen Mengen vorkommt, dass man seine Gegenwart schon aus grösserer Ferne an dem eigenthümlich penetranten Geruch erkennt. In Deutschland ist er seltener und kommt meist nur strichweise vor. Die Einsammlung geschieht am besten



früh Morgens, da man dann die Käfer in erstarrtem Zustande von Bäumen und Büschen abschütteln oder abklopfen und auf untergebreiteten Tüchern sammeln kann. Um sie zu tödten, schüttet man sie in eine Glasflasche mit weiter Oeffnung, übergiesst sie ungefähr auf 1 Liter ihres Volums mit circa 5,0 g Aether, verschliesst das Gefäss dicht und stellt es an einem lauwarmen Ort 36 Stunden bei Seite. Bei dieser Behandlung behalten die Kanthariden ihr schönes Aussehen. Nach der Tödtung werden sie in dünner Schicht in Papierbeuteln ausgebreitet und an einem warmen Orte, dessen Temperatur 30° nicht übersteigt, über Aetzkalk oder in der Sonne getrocknet. 10 Th. frische Kanthariden geben 3,9 bis 4,3 trockene. Die Hauptmasse der im Handel befindlichen kommt aus Sicilien, Spanien, Russland und Polen.

**Bestandtheile.** Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen, ganzen Kanthariden beträgt 7,5 bis 8,5 Proc., der der gepulverten 7,3 bis 12,45 Proc. Der Aschengehalt reiner sandfreier Kanthariden übersteigt 6 Proc. nicht; die Forderung des Arzneibuches, welches 8 Proc. zulässt, ist daher als eine mässige zu bezeichnen. Dagegen fand Dieterich im Pulver 6,55 bis 10,55 Proc. Asche. An 90 procent. Alkohol geben lufttrockene Kanthariden 15 Proc. ab. Sie enthalten ein gelbes butterartiges Fett (12 Proc.), flüssiges Oel, eine harzige Materie, einen gelben, in Schwefelkohlenstoff löslichen und einen rothen, darin unlöslichen Stoff, Essigsäure und Harnsäure und als wirksames Princip 0,3 bis 0,5 Proc. Kantharidin, theilweise an Alkalien gebunden. (Baudin erhielt aus guten Kanthariden 1,04 Proc. Kantharidin, davon 0,72 Proc. frei und 0,32 Proc. an Alkalien gebunden, aus bereits extrahirten 0,46 Proc., davon 0,42 Proc. frei und 0,04 Proc. gebunden. Dieterich fand nur 0,3 Proc., freies Cantharidin.) Nach Beauregard soll der Sitz desselben in den Genitalien und den Eiern sein.

Das Kantharidin  $C_5H_6O_3$  stellt man dar, indem man den wässerigen Kantharidenauszug zur Trockne verdampft, den Rückstand mit heissem Weingeist erschöpft und diese Lösung zum Extrakt einengt. Letzteres zieht man mit warmem Aether aus und lässt den Auszug an der Luft verdunsten. Dem Rückstand entzieht man mit Weingeist eine gelbe Materie und trocknet das zurückbleibende Kantharidin. — Es ist farb- und geruchlos, neutral und krystallisirt in Säulen oder Blättchen des rhombischen Systems, die bei 210° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Es löst sich nach Dieterich in 30000 Th. kaltem und 15000 Th. heissem Wasser, schwefelsäurehaltiges Wasser und solches, welches mit ätherischem Oel beladen ist, lösen besser. Essigsäurehydrat, concentrirte Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Terpentinöl lösen es gut, fette Oele, Fette, Wachs und Harz noch besser. In Petroläther ist es unlöslich, derselbe eignet sich daher zur Entfettung der Kanthariden vor der Kantharidindarstellung. — Es hat den Charakter einer schwachen Säure, die mit Alkalien salzartige, sehr unbeständige Verbindungen bildet.

**Prüfung.** Die Prüfung hat sich neben der Feststellung des Aschengehalts, der bereits erwähnt wurde, auf die gute, äussere Beschaffenheit der Käfer zu erstrecken. Die Käfer sollen möglichst wenig beschädigt, d. h. nicht zerbrochen, was bei alter Waare leicht vorkommt, und nicht von Schmarotzern zerfressen sein. Als solche kommen verschiedene Milben, die Larven einer Motte (*Tinea flavifrontella*) und mehrere Käfer (*Anthrenus museorum*, *Hoplia farinosa* u. a.) vor. Dieselben können die Weichtheile der Käfer völlig zerstören, so dass an deren Stelle eine braune pulverige und natürlich unwirksame Materie vorhanden ist. (S. unter Aufbewahrung.) Ferner ist das Augenmerk darauf zu richten, dass die Kanthariden nicht bereits mit Alkohol, Benzol oder Aether event. unter Zusatz von Schwefelsäure erschöpft sind. Hat eine solche Extraktion unter Zusatz von Schwefelsäure stattgefunden, so findet man in der Asche der Kanthariden eine grosse Menge von Sulfaten. Meist wird als Anhaltspunkt eine Vergleichung verschiedener Auszüge der verdächtigen Kanthariden mit solchen von guten Käfern genügen. Je 5 g zuverlässiger und verdächtiger K. werden

mit Aether extrahirt. Der aus ersteren resultirende Auszug ist gelb und schwach grünlich und hinterlässt 10 Proc. eines dicklichen, grünlich gelben Extrakts, welches Kantharidinkrystalle enthält und auf der Haut Blasen erzeugt; der aus bereits erschöpften Kanthariden gewonnene Auszug ist fast farblos und hinterlässt wenig (bis 2 Proc.) braunen, fast unwirksamen Extrakts. Entscheidend ist natürlich nur die Bestimmung des Kantharidingehalts: zu diesem Zwecke lässt man zur Bestimmung des Gesamt-Kantharidins nach Baudin 25,0 g der fein gepulverten Kanthariden mit 100,0 g Chloroform und 2,0 Salzsäure eine Nacht stehen, schüttelt am nächsten Tage während 2 bis 3 Stunden öfter und filtrirt in einem bedeckten Trichter. 62 ccm des Filtrats (= 15,0 g Kanthariden) werden verdunstet, der Rückstand mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff oder noch besser Petroläther behandelt, das Ganze auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff (Petroläther) nachgewaschen, das Filter bei 60° getrocknet und gewogen. Für das bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff durch denselben gelöste Kantharidin rechnet man 0,01 g der gefundenen Menge hinzu. Die Bestimmung des freien, nicht an Alkalien gebundenen Kantharidins geschieht in derselben Weise, indem man die Salzsäure weglässt. Eine solche Bestimmung des Kantharidingehaltes ist unter allen Umständen anzurathen, obschon das Arzneibuch darüber keine Bestimmung enthält, wie z. B. die franz. Ph., die 0,5 Proc. verlangt.

Ferner ist es vorgekommen, dass die Kanthariden mit fettem Oel beschwert waren, in welchem Falle sie, sanft zwischen Papier gedrückt, demselben einen Fettfleck geben. — Die Untermengung fremder Käfer unter Kantharidin ist kaum anzunehmen und jedenfalls bei aufmerksamer Durchmusterung des Vorraths leicht zu entdecken. Als solche Käfer werden angeführt: *Cetonia aurata* L., glänzend grün, von Gestalt der bekannten Dungkäfer (Geotrupes) oder Maikäfer, *Aromia moschata* L., der Moschusbock, mit langen Fühlhörnern und von goldbrauner Farbe. *Lytta syriaca* Panz., die unter südeuropäischen Kanthariden beobachtet, ist kleiner. Kopf, Brust, Hinterleib und Beine grünlich schwarz, Flügeldecken metallisch grün mit blauem Schiller oder rothblau.

**Nachweis.** Da Vergiftungen mit Kanthariden nicht allzu selten beobachtet werden, ist wenigstens in der Kürze auf den forensischen Nachweis einer solchen Vergiftung einzugehen. Das Hauptgewicht ist natürlich auf den Nachweis des Kantharidins zu legen. Als Reagens auf Kantharidin führt Eboli an, dass dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumchromat eine prächtig grüne Färbung giebt, die nach einigen Stunden trübe blattgrün wird. Besonders wichtig ist der physiologische Nachweis, indem man die gewonnene Substanz auf ihre blasenziehende Kraft prüft. 0,0006 g sind, auf Papier gestrichen, im Stande, auf dem Saum der Unterlippe kleine Blasen zu erzeugen. Gute Anhaltspunkte gewinnt man, wenn eine Vergiftung mit Kanthariden in Substanz vorliegt, durch den Nachweis der glitzernden Bruchstückchen der Flügeldecken, die noch nach 9 Monaten nachzuweisen sind. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, Theile des Darminhalts wie vom Erbrochenen mit Alkohol zu verrühren und auf Glastafeln trocknen zu lassen. Die Partikelchen sind dann, wenn man die Platten unter wechselndem Einfallwinkel des Lichtes betrachtet, leicht zu erkennen. Oder man spannt ganze Stücke des aufgeschnittenen Darmes auf Glastafeln und lässt sie trocknen.

Die **Aufbewahrung** der Kanthariden bietet keine Schwierigkeiten, wenn man sie bei 25 bis 30° so lange trocknet, bis sie sich zwischen den Fingern leicht zerreiben lassen, und dann sofort in völlig trockne, dicht zu verstopfende Glas- oder Blechgefäße schüttet. Ebenso hat man die gepulverten Kanthariden, die ganz besonders leicht schimmeln, vor dem Einbringen in das Vorrathsgefäß auszutrocknen. Um die oben erwähnten Insekten besonders wirksam fern zu halten, ist zu empfehlen, in das Vorrathsgefäß eine locker verschlossene Schachtel zu geben, die mit Baumwolle angefüllt ist, welche man mit 10 Th. Benzin und 1 Th. Schwefelkohlenstoff getränkt hat.

Das **Pulvern** der Kanthariden gehört wegen ihrer grossen Giftigkeit zu den unangenehmsten Arbeiten im pharmaceutischen Laboratorium. Wenn man

dasselbe vornimmt, so hat der Arbeiter eine Kappe von doppelt gelegter dichter Gaze über den Kopf zu ziehen, oder Mund und Nase mit einem vorgebundenen feuchten Schwamm und die Augen mit einer Staubbrille zu schützen. Die Hände sind mit Handschuhen zu versehen. Wegen dieser vielen Unannehmlichkeiten wird man es vielfach vorziehen, das Pulver zu kaufen; man soll dabei aber nie ausser Acht lassen, dass dieses in viel höherem Maasse durch vorherige Extraktion minderwerthig gemacht sein kann, wie die ganzen Insekten. Obwohl die Kanthariden in unzerkleinertem Zustande nicht zur Verwendung gelangen, ist es nach dem Wortlaut des Arzneibuches zweifellos, dass sie auch so vorrätig zu halten sind.

**Anwendung.** Die Kanthariden werden hauptsächlich äusserlich in Form von Salben, Pflastern, Tinktur, Collodium als stark hautreizendes Mittel angewandt. Sie bewirken auf der Haut eine Entzündung und in Folge derselben Exsudation einer serösen Flüssigkeit, ohne das Gefüge der Epidermis zu verändern. Innerlich giebt man die Kanthariden sehr selten als Diureticum, sowie bei Leiden der Blase, Genitalien, des Mastdarms. Das Arzneibuch schreibt als grösste Einzelgabe 0,05 g, als grösste Tagesgabe 0,15 g vor. Bei der grossen Giftigkeit der Kanthariden werden Vergiftungserscheinungen schon bei fortgesetztem äusserlichen Gebrauch, so nach der Applikation sehr grosser Pflaster, bei Personen mit zarter Haut beobachtet. Beim Landvolk sind die Kanthariden ein sehr beliebtes Mittel, um den Geschlechtstrieb der Hausthiere anzureizen, und es werden daher häufig Versuche gemacht, dieselben in der Apotheke im Handverkauf zu erlangen. Deshalb sei besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Abgabe der Kanthariden und ihrer Präparate zum innerlichen Gebrauche, also mit Ausnahme von Pflaster und Salben, nur gegen ärztliche Verordnung gestattet ist.

**Andere blasenziehende Käfer.** Ausser der *Lytta vesicatoria* besitzen eine grosse Anzahl anderer, meist verwandter Käfer, blasenziehende Eigenschaften, von denen manche nicht selten in den Handel gelangen, weniger, um als Verfälschung der Kanthariden zu dienen, als zur fabrikmässigen Darstellung des Kantharidins. Einige derselben übertreffen nach den vorliegenden Angaben die Kanthariden weit an Kantharidgehalt. Wir führen die wichtigsten auf:

*Lytta vulnerata* Lec. in Nordamerika, *Gigas* Fabr. und *violacea* Bndt., die die ostindischen oder blauen Kanthariden liefern, *rufipes* in Java, *vittata* Fabr. in Nordamerika, *eucera* Chev. in Mexiko, *adpersa* Kluge in Argentinien, mit 0,8—2,0 Proc. Kantharidin, *Mylabris bifasciata* (1,02 Proc. Kantharidin), *lunaris*, beide in Südafrika, als Kapfliegen im Handel, *conspicua*, *Cichorii* Fabr. (0,9—1,3 Proc. Kantharidin) liefert mit *M. Sidae* Rdtb. und *phalerata* Oliv. liefern die persischen Kanthariden, *floralis* Pall., *Ononidis*, *variabilis* Deg., alle drei in Südeuropa, sind vielleicht die Kanthariden des Dioskorides, *cyanescens* Südfrankreich, *Oleae* Chev. und *interrupta* in Algier, *pustulata* Billb. in Ostindien, 14 *punctata* in Südrussland, mit 0,49 Proc. Kantharidin. *Cysteodemus armatus* Lec. in Argentinien. *Epicauta vittata*, *lemniscata* und *cinerea* Forst. in Nordamerika, *Gorrhani* aus Japan mit 0,3—0,45 Proc. Kantharidin, *Makrobasis albida* Say., *atrivittata* Lec., *segmentata* Say. in Nordamerika, *Oenas afer* in Spanien, *Pyrota mylabrina* Chev. in Nordamerika, *Teragrodera erosa* Lec. in Nordamerika, *Priodons Barzarei* Duges. *Meloë majalis* (1,2 Proc. Kantharidin), *proscarabaeus*, das bekannte alte Hundswuthmittel, endlich Arten der Gattungen *Alosymus*, *Caballa*, *Sitozis*, *Zomitis*, *Henous*, *Lagorina*, *Lydas*, *Cerocoma*, *Corgna*. Wahrscheinlich enthält auch das bekannte „Marienkäferchen“, *Coccinella 7 punctata*, Kantharidin.

Der Verkauf von Spanischen Fliegen zu Heilzwecken ist den Drogisten untersagt. Arzneien, welche zum innerlichen Gebrauch bestimmt sind und Spanische Fliegen enthalten, dürfen ohne besondere ärztliche Verordnung nur dann wiederholt abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge der Spanischen Fliegen nicht mehr als 0,05 g, oder die bestimmungsmässige Einzelgabe nicht mehr als 0,025 g beträgt.

**Solutio Kalii cantharidini.** — Liebreich. Man löst 0,2 g Kantharidin sowie 0,4 g festes Kalihydrat unter Erwärmen in 20 ccm Wasser und füllt mit Wasser zu 1 Liter auf. Subcutan gegen Tuberculose empfohlen. 1 ccm der Lösung ist = 0,0002 g Kantharidin.



## Capsulae.

Kapseln. Capsules. Medizinalkapseln. Cachets.

Die Kapseln sind entweder Stärkemehl- (Oblaten-) oder Leim- (Gelatine-) Kapseln. — Stärkemehlkapseln werden aus feinstem Weizenmehle und Weizenstärke in Gestalt dünner, rundlicher, in der Mitte vertiefter Blättchen hergestellt. — Leimkapseln werden aus reinsten Gelatine mit oder ohne Zusatz von Glycerin oder Zucker bereitet und haben entweder die Gestalt rundlicher Hohlkörper oder paarweise übereinander geschobener, je von einer Seite geschlossener Röhrchen (Deckelkapseln).

Kapseln seien geruchlos und frei von fremdartigem Geschmacke.

Unter dem obigen Namen fasst das Arzneibuch alle jene Umhüllungen für unangenehm schmeckende Arzneistoffe zusammen, welche, mit den Arzneistoffen angefüllt, einfach hinuntergeschluckt werden. Das Arzneibuch unterscheidet jedoch zwischen Stärkemehlkapseln und Leimkapseln.

1. Stärkemehlkapseln, *Capsulae amylaceae*, Amylkapseln, Cachets, aus den schon früher benutzten sog. Einnehme-Oblaten hervorgegangen, wurden etwa 1873 von Limousin in Genf eingeführt, später von Fasser in Wien verbessert. Die Stärkemehlkapseln werden ähnlich den Oblaten entweder aus reiner Weizenstärke oder aus Gemischen von Weizenstärke und Weizenmehl in sog. Oblatenbäckereien gebacken. Sie sind rundliche Blättchen mit flachem Rande und centraler Vertiefung. Für gewöhnlich werden sie in drei Grössen und zwar von 2,0, 2,5 und 3,0 cm Durchmesser angefertigt. Sie dienen ausnahmslos zum Einhüllen fester Substanzen, bes. der Pulver. Sehr voluminöse Pulver z. B. Chininsalze, Salicylsäure kann man mit Hilfe eines Pastillenstechers in trockenem Zustande etwas komprimiren und dann in die Kapseln bringen. Der Verschluss erfolgt in der Weise, dass auf die das Pulver tragende Kapselhälfte die andere angefeuchtete Hälfte aufgedrückt wird. Verschlussapparate sind konstruirt worden von Limousin, Digne, Sevzik, Fasser, Vomacka u. A.

Bei dem Einkauf der Stärkemehlkapseln beachte man folgende Punkte: Sie sollen nicht stark gebläut sein, dürfen keine giftigen Bestandtheile enthalten. (Metalle würden in der Asche aufzusuchen sein, welche nicht mehr als 1 Proc. betragen soll.) Sie müssen ferner elastisch und frei von Bruchstücken sein und, in Wasser getaucht, sofort zu einer formlosen Masse zusammenfallen.

Vorräthige Oblatenpulver nehmen sehr bald ein unangenehmes Aussehen an.

2) Leimkapseln. Von diesen unterscheidet das Arzneibuch augenscheinlich die in der Regel schon gefüllt bezogenen ovalen Kapseln und die in den Apotheken ungefüllt vorrätig gehaltenen *capsulae operculatae*. Generell wäre zu betonen, dass die Leimkapseln in der Regel zur Aufnahme von Flüssigkeiten dienen, doch ist es natürlich wesentlich, dass diese letzteren nicht so beschaffen sein dürfen, dass sie die Gelatinehülle aufzulösen vermögen.

a) *Capsulae operculatae*, Deckelkapseln bestehen aus zwei in einander passenden Hälften aus steifer Gelatine. Das Füllen geschieht, indem man die unterzubringende, fein gepulverte Substanz einfach in die Hälfte mit dem geringeren Durchmesser hineinschüttet und die dazu passende andere (übergreifende) Hälfte darüber schiebt. Bei lockeren Pulvern kommt man besser zum Ziel, wenn man das abgewogene Pulver auf Papier schüttet und nun mit der schlankeren Hälfte einfach aufstüpft. Den Deckel bestreicht man inwendig mit etwas Gummischleim, um ein Lockerwerden desselben zu verhindern. Wichtig ist natürlich, dass von der schlechtschmeckenden Arznei nichts auf die Aussenseite der Kapseln gelangt.

b) Die gewöhnlichen Gelatine-Kapseln sind olivenförmige Hohlkörper, welche an einem Ende eine Oeffnung haben, die nach dem Füllen mit Gelatine verschlossen wird. Diese Kapseln werden fabrikmässig dargestellt und ausnahmslos in ge-

fülltem Zustande bezogen. Früher bestanden sie fast nur aus Gelatine und waren daher recht starr, neuerdings macht man sie durch Zusätze von Zucker, Arabischem Gummi und Glycerin etwas elastisch.

Elastische Gelatine-Kapseln stellt man her, um grössere Mengen von Arzneistoffen (Ricinusöl, Leberthran) unterzubringen. So giebt es elastische Kapseln, welche 5—10—15 g Ricinusöl enthalten. In Folge ihrer grossen Elasticität passen sie sich der Speiseröhre an und lassen sich trotz ihres grossen Volumens verhältnissmässig leicht hinunterschlucken. Ihre Masse besteht im Wesentlichen aus Gelatine und aus Glycerin, Zucker, Arabischem Gummi.

Gelatine-Perlen, Perles, nennt man kugelförmige Gelatinekapseln von etwa Erbsengrösse, welche besonders mit Aether und mit Chininsalzen gefüllt werden.

Beim Einkauf der Capsulae operculatae achte man darauf, dass sie gut aufeinander passen, nicht zu dunkel gefärbt erscheinen, nicht nach Leim riechen und keinen unangenehmen Geschmack zeigen, ferner, dass sie sich in Wasser von 35° binnen 30 bis 45 Minuten auflösen.

Bei den in gefülltem Zustande bezogenen Kapseln beachte man die gleichen Punkte (das Aufeinanderpassen fällt natürlich weg), ferner, dass der Verschluss gut ist, denn eine einzige mangelhaft verschlossene Kapsel kann den Inhalt eines ganzen Kästchens verderben. Endlich erscheint es geboten, sich darüber Gewissheit zu verschaffen, ob der Inhalt nach seinem Gewicht und nach seinen Eigenschaften auch dem entspricht, was die Signatur besagt. Vergl. unter *Balsamum Copaivae* S. 386.

Dünndarmkapseln sind solche, welche einen Ueberzug von Keratin oder von Keratin und Schellack (Pohl-Danzig) haben. Sie sollen den Magen unverändert passieren und erst im Dünndarm zur Auflösung gelangen. Man prüfe sie, ob sie in einer Mischung von 100 ccm Wasser, 10 Tropfen Salzsäure und 0,1 g Pepsin ungelöst bleiben.

Der Verkauf von Kapseln, welche Brausepulver (auch mit Zucker und ätherischen Ölen gemischt), Copaivabalsam, Leberthran, doppeltkohlensaures Natron, Ricinusöl oder Weinsäure enthalten, ist auch ausserhalb der Apotheken gestattet.

## Carbo Ligni pulveratus.

Gepulverte Holzkohle. Kohlepulver. Carbo praeparatus. Carbo purus. Carbo vegetabilis. Charbon végétal. Charcoal.

Die käufliche Meilerkohle wird in genügend geschlossenen Gefässen erhitzt, bis sie Dämpfe nicht mehr giebt, und nach dem Erkalten sogleich fein gepulvert.

Das Pulver muss schwarz sein und darf an Weingeist nichts abgeben. Auf Platinblech erhitzt, muss es bis auf eine geringe Menge Asche ohne Flamme verbrennen.

**Handelssorten.** Die Holzkohle ist nicht nur Medikament, sondern auch ein im Laboratorium und in den Gewerben viel benutztes Brennmaterial, weil sie rauchfrei und unter Erzeugung hoher Hitze verbrennt. Sie wird aus dem Holze von Eichen, Buchen und Fichten bereitet; die gewöhnliche Meilerkohle ist die durch Verkohlen von Fichtenholz gewonnene; diese letztere ist lockerer, brennt besser und giebt auch eine grössere Hitze als die vorerwähnten Kohlen der harten Hölzer.

**Darstellung.** Die Verwandlung des Holzes in Kohle geschieht durch Erhitzen und Glühen desselben unter Abschluss der atmosphärischen Luft. Dabei werden Holzessig, Theer und andere brenzliche Produkte (vgl. *Acetum pyroliginosum* S. 22 und 23) als Dämpfe ausgetrieben, und der grösste Theil des Kohlenstoffs bleibt mit etwas Wasserstoff, Sauerstoff und den Aschenbestandtheilen des Holzes als Kohle zurück.

Die älteste Methode des Kohlebrennens oder Kohleschwelens ist die Meilerverkohlung, nach welcher man um einen Pfahl, Quandelpfahl, 10, 20 und mehr Klaftern Holz in Scheiten zu einem Haufen von stumpfer Kegelform schichtet

und den Haufen mit einer Rasen- oder Erdschicht bedeckt. Durch eine Oeffnung letzterer wird der Haufen angezündet. Damit das Feuer brennen und sich allmählich und gleichmässig in dem Haufen verbreiten kann, wird die Rasendecke bald hier bald dort geöffnet und wieder verstopft. Sobald das Rauchen des Meilers, das Schwitzen aufhört, befindet sich das Holz in Glühhitze. Man bedeckt nun den ganzen Meiler mit frischer feuchter Erde, um die Luft während der Abkühlung möglichst abzuschliessen. Diese Operation der Holzverkohlung dauert mehrere Tage. An einigen Orten wird die Verkohlung in grossen eisernen oder gemauerten Behältern vorgenommen, wobei als Nebenprodukte Holzessig und Theer gewonnen werden, doch ist die so erzielte Kohle etwas dichter und zu gewissen Operationen weniger geeignet.

Gute Holzkohlen bilden grössere, leicht zerbrechliche, leichte, klingende Stücke, welche sowohl die Gestalt als auch die Struktur des Holzes zeigen, wenig abschwärzen und, entzündet, weder einen stinkenden Geruch verbreiten, noch mit einer russenden Flamme brennen.

Eine leichte und zarte Kohle ist die Lindenholzkohle, Carbo Tiliae, ebenso die Pappelholzkohle, Carbo Populi.

Die in Frankreich als Carbo Belloci bekannte Spezialität ist Pappelholzkohle.

**Darstellung des Holzkohlenpulvers.** In den Apotheken hält man die Holzkohle als mittelfeines Pulver für den Handverkauf und zu Zahnpulvern, und in Form eines höchstfeinen Pulvers für den innerlichen Gebrauch oder zu Salbenmischungen vorrätig. Da jede gute Holzkohle, wie sie im Laboratorium zur Heizung verwendet wird, Feuchtigkeit, Ammon, Kohlensäure auf ihrer Oberfläche in verdichtetem Zustande, ausserdem in der Regel auch nicht zerstörte, bez. nicht verkohlte organische Substanzen enthält, so hat das Arzneibuch ein nochmaliges Ausglühen der Meilerkohle vorgeschrieben.

Das officinelle Holzkohlenpulver wird dadurch hergestellt, dass man den Windofen mit faustgrossen Holzkohlen füllt und diese anzündet. Sobald sich die Kohlen in Gluth befinden, bedeckt man den Ofen mit einer eisernen Stürze (Deckel). Wenn dann weder Dampf noch Rauch aus den glühenden Kohlen aufsteigen, wird entweder der Luftzug abgeschlossen oder es werden die Kohlen herausgenommen und auf kalten metallenen Platten oder kalten Steinen auseinandergelegt oder auch in irdene Töpfe, welche dicht verschlossen werden, geschichtet, damit sie verlöschen. Hierauf bläst man mittelst eines Blasebalges die Asche von ihrer Oberfläche weg und zerstösst die noch warmen Kohlen im Mörser zu einem mittelfeinen Pulver, welches ohne Verzug in gut zu verschliessenden Glasgefässen aufbewahrt wird. Durch Beuteln erhält man aus diesem mittelfeinen Kohlenpulver das höchstfeine Pulver. Zu Zahnpulvmischungen verwendet man, wie schon bemerkt ist, nur das mittelfeine Pulver.

Das Erkaltenlassen der glühenden Kohlen, das Pulvern und Beuteln derselben und das Unterbringen des Pulvers in Glasflaschen muss rasch hintereinander geschehen, weil die Kohle Feuchtigkeit, Kohlensäure, Ammon und andere Gase allmählich aus der Luft aufnimmt und auf ihrer Oberfläche verdichtet.

**Aufbewahrung.** Das Kohlenpulver ist, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, in dicht verkorkten Flaschen aufzubewahren.

**Bestandtheile.** Die Holzkohle ist nicht als reiner Kohlenstoff zu betrachten, denn sie enthält noch die Aschenbestandtheile des Holzes, wie Kali, Kalkerde, Kieselsäure, Phosphate etc. (siehe unter Pottasche). Ausser diesen Bestandtheilen finden sich in ihr immer noch kleine Mengen Verbindungen des Kohlenstoffs mit geringen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, und endlich die absorbirten Gase aus der atmosphärischen Luft, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Ammon.

**Eigenschaften.** Die gepulverte Holzkohle ist ein zartes schwarzes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich; durch Extrahiren mit Wasser wird ihr ein Theil, durch verdünnte Salzsäure fast die gesammte Menge der in ihr enthaltenen unorganischen Bestandtheile (Salze s. vorher) entzogen.

Die für uns wichtige Eigenschaft der Holzkohle besteht darin, dass sie in Folge der feinen Vertheilung eine grosse Oberfläche darbietet und im Stande ist, durch Flächenanziehung eine grosse Anzahl von Substanzen zu fixiren, z. B.



Gase auf ihrer Oberfläche zu kondensiren, Farbstoffe in sich aufzunehmen, riechende Substanzen an sich zu ziehen, ja eine Reihe gut charakterisirter chemischer Verbindungen z. B. Alkaloïde an sich zu reissen. Diese Eigenschaft kommt besonders der frisch geglühten Holzkohle zu, aus welcher der bereits verdichtete Sauerstoff durch die Operation des Glühens verdrängt worden ist. Wir resumiren dahin, dass die frisch geglühte Holzkohle besonders geeignet ist, riechende, färbende u. z. Th. auch schmeckende Substanzen an sich zu ziehen.

*Carbo animalis*, Thierkohle, wird durch Glühen thierischer Substanzen bei Luftabschluss erhalten. Sie enthält zum Unterschiede von den pflanzlichen Kohlearten erhebliche Mengen von Stickstoffverbindungen. *Carbo ossium*, Knochenkohle, gebranntes Elfenbein, Spodium, wird durch Glühen von Knochen bei Luftabschluss erhalten und enthält etwa 75 Proc. Calciumphosphat und 10–12 Proc. sehr fein vertheilten Kohlenstoff. Nimmt besonders färbende, weniger riechende Substanzen auf. — *Carbo sanguinis*, Blutkohle, wird durch Eintrocknen von Blut mit Kaliumkarbonat, Glühen und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser dargestellt; enthält viel feinvertheilten Kohlenstoff und zeichnet sich durch starkes Entfärbungsvermögen aus.

**Wirkung.** Frisch geglühte Holzkohle hat auf Grund ihrer absorbirenden Eigenschaften desinficirende Wirkung. Man benutzt sie äusserlich bei jauchenden Wunden, zu Zahnpulvern (unpraktisch wegen des Ablagerens von Kohlenstoff in den feinen Rissen), zur Bereitung von Moxen. Innerlich (in Form von Bisquits) bei abnormen Gährungsvorgängen im Magen, hier aber wenig erfolgreich, weil feuchte Kohle wenig Absorptionskraft zeigt.

## Carrageen.

Irländisches Moos. Perlmoos. Caragaheen. Mousse marine perlée. Mousse d'Irlande. Goémon. Pearl moss. Irish moss.

Die höchstens handgrossen, laubartigen, in schmalere oder breitere Lappen getheilten Pflanzen *Chondrus crispus* (*Fucus crispus*) und *Gigartina mamilliosa*. Andere Algen dürfen nur in höchst geringer Menge vorhanden sein. Mit 30 Th. Wasser übergossen, wird das irländische Moos schlüpfrigweich und giebt damit beim Kochen einen fade schmeckenden, in der Kälte ziemlich dicken Schleim, welcher durch Jod nicht blau gefärbt wird.

**Geschichtliches.** Wahrscheinlich wird Carrageen in Irland als Volksheilmittel seit lange verwendet. 1831 wurde es von Todhunter in Dublin zum medizinischen Gebrauche empfohlen, wenig später gelangte es durch Graefe nach Berlin.

**Abstammung und Vorkommen.** Das Carrageen (fälschlich Carrageen- etc. Moos genannt) besteht aus den beiden Algen *Chondrus crispus* Lyngbye (Ch. polymorphus Lamouroux, *Fucus crispus* L., *Sphaerococcus crispus* Agardh.) und, wenn auch nur in geringerer Menge, aus *Gigartina mamilliosa* J. G. Agardh. (*Sphaerococcus mamillozus* Agardh., *Mastocarpus mamillosus* Kützing), beide aus der Klasse *Florideae*, Familie der *Gigartinaceae*. Beide wachsen auf Steinen (daher der irische Namen C., wörtlich Felsenmoos) an den nordischen Küsten der alten Welt von Gibraltar bis zum Nordkap und an der atlantischen Küste Nordamerikas. *Chondrus crispus* fehlt im Mittelmeer und in der Ostsee.

Für den europäischen Bedarf sammelt man das Carrageen meist im Norden und Nordwesten Irlands, indem man das bei Springfluthen an das Land geschwemmte aufliest oder es mit Rechen aus dem Meere zieht. Es kommt getrocknet in Ballen von 2–300 kg über Liverpool in den Handel. Auch Nordfrankreich liefert Carrageen, das

über Havre in Ballen von 50—100 kg geht. Die bei weitem grösste Menge liefert die Grafschaft Plymouth an der Küste von Massachusetts.

**Beschreibung.** *Chondrus crispus* (Fig. 95) besitzt einen kurzen, fast cylindrischen Stiel und einen kleinen bis handgrossen knorpeligen (*χόνδρος*, Knorpel) Thallus, der flach, laubartig, am Rande etwas wellig kraus, wiederholt gabelig getheilt oder nach oben fein zerschlitzt ist. Die Gestalt und Zahl dieser Lappen ist sehr wechselnd. Sie sind entweder schmal, linealisch, gespreizt, mit den äussersten Aesten durcheinander geschoben, am Ende abgerundet, gestutzt oder seicht ausgerandet, oder sie sind stark verbreitert, bedecken einander zum Theil, sind an den Rändern wellig gekräuselt oder durch zahlreiche Adventivsprosse unregelmässig gelappt. Der Stiel ist am Grunde mit einer kleinen, am Gestein festhaftenden Haftscheibe versehen, die jedoch der Droge, da sie mit Gewalt



Fig. 95. *Chondrus crispus* Lyngbye. Die verschiedenen Formen der Pflanze.  
a. mit Cystocarpien (nach Luerssen).

abgerissen wird, meist fehlt. Eine Haftscheibe trägt mehrere Sprosse. Bei genauerem Durchsuchen der Droge gelingt es leicht, Exemplare mit Fortpflanzungsorganen aufzufinden. Dieselben sind doppelter Art: die Cystocarpien (Sporenfrüchte) sind das Produkt eines Geschlechtsaktes. Sie sind in Form von oval-halbkugeligen, aus der Ebene des Thallus nur wenig hervorragenden Warzen sichtbar. Unterseits entsprechen ihnen oft flache Vertiefungen. Sie sind von einer Hülle umgeben und enthalten in grosser Anzahl zu Klümpchen zusammengehäufte Sporen. Die Tetrasporen sind die ungeschlechtlich entstandenen Fortpflanzungsorgane. Sie entstehen zu vier in einer Mutterzelle und finden sich als kleine, sich schwach vorwölbende Häufchen. Beide Organe lassen sich an geeigneten Exemplaren der Pflanze auf Querschnitten, deren Herstellung gar keine Schwierigkeiten bietet, leicht erkennen.

*Gigartina mammillosa* (Fig. 96) ist leicht kenntlich an den selten flach riemenförmigen, meist rinnenförmig aufgebogenen Zweigen des Thallus. Die Cystocarprien sind in stielförmigen oder zitzenförmigen, nach dem Trocknen oft umgebogenen Auswüchsen enthalten.

Die Farbe beider Algen ist im frischen Zustande schwarzroth bis grünroth durch einen Farbstoff Phyco-Erythrin. Durch wiederholtes Befeuchten an der Sonne werden sie gebleicht, da in der toten Pflanze der Farbstoff sich zersetzt und mit Wasser extrahirt werden kann. Man rollt sie dann in Fässern mit Wasser, wäscht gründlich aus, trocknet an der Sonne: die Farbe ist dann eine bräunlichgelbe bis weisslichgelbe. Die ursprünglich schlüpfrigweichen Pflanzen werden hierbei steif-knorpelig. Beide Algen bestehen aus Zellen mit dicken, leicht verschleimenden Membranen, und schleimführendem Inhalt. Die Lumina der Zellen nehmen nach aussen rasch ab, so dass der Eindruck entsteht, als ob eine besondere „Rindenschicht“ vorhanden wäre.

Die trockne Droge ist fast geruchlos. Mit kaltem Wasser aufgequollen, entwickelt sie den charakteristischen Seegeruch, der Geschmack ist schleimigfade, zuweilen etwas salzig.

**Bestandtheile.** Der Carrageen enthält 80 Proc., nach Church 55,54 Proc. Carrageenschleim = Pararabin  $C_6H_{10}O_5$ . Derselbe lässt sich aus der wässerigen Lösung mit Alkohol und Bleiacetat fällen und liefert nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Mit Salpetersäure liefert er wenig Oxalsäure und reichlich Schleimsäure. Nach Giraud sind Spuren von Stickstoff darin enthalten. Den stickstoffhaltigen Schleim nannte Blondeau Goëmin. Ferner enthält das Carrageen 6,3 Proc. Proteinsubstanzen (nach Church 9,38 Proc.). Jod und Brom enthält es in kleinen Mengen, ferner eine geringe Menge Fett, aber keine Stärke. Die Asche beträgt 14,15 Proc. und ist reich an Sulfaten.



**Prüfung.** Das Arzneibuch lässt einen geringen Gehalt an anderen Algen zu. Solche, häufiger unter dem Carrageen vorkommende, sind die Florideen: *Ceramium rubrum* Agardh, *Chondrus canaliculatus* Grev., *Gigartina acicularis* Lamour., *Gigartina pistillata* Lamour., *Laurencia pinnatifida* Lamour., die Fucaceen: *Furcellaria fastigiata* Lamour. u. a. Sie sind im Ausseren von den Carrageenalgen so verschieden, dass sie mit Leichtigkeit ausgelesen werden können. Ferner soll der Schleim sich mit Jod nicht blau färben, da das Carrageen kein Amylum enthält. Es werden aber die Wände der inneren Zellen durch Jod violett gefärbt. — Nicht selten findet sich im Handel eine besonders schön, fast weiss aussehende Sorte. Trocknet man sie besonders stark, um sie zu schneiden, so nimmt sie eine braune Farbe an. Eine solche Waare ist mit schwefliger Säure gebleicht, die, nicht gehörig ausgewaschen, sich beim Erwärmen zu Schwefelsäure oxydirt. Natürlich würde eine solche Waare zu verwerfen sein. Oft ist das Carrageen mit kleinen Polypen und Blattkorallen besetzt. Sind dieselben nur in geringer Menge vorhanden, so wird das Meiste, ebenso wie fast immer vorkommende Steinchen, Schnecken und Muscheln, entfernt, wenn man die geschnittene Droge längere Zeit im Siebe rüttelt, wobei die schwereren Verunreinigungen

Fig. 96. *Gigartina mammillosa*.  
J. G. Agardh. Verschiedene Formen der Pflanze. a. mit Cystocarprien (nach Luerssen).



zu Boden fallen und leicht entfernt werden können. Uebrigens ist die amerikanische Waare viel reiner als die europäische.

**Behandlung und Aufbewahrung.** Wie bereits erwähnt, ist das Carrageen vor dem Zerkleinern, das durch Schneiden oder auch zweckmässig durch sanftes Zerquetschen im Mörser geschieht, scharf zu trocknen und, wie soeben angegeben, zu behandeln. Es wird in Holz- oder Blechgefässen aufbewahrt.

**Anwendung.** Das Carrageen dient als schleimgebendes Heilmittel im Verhältniss von 1:120 in Form von Dekokten oder als Gallerte 1:20 mit Zucker, Milch oder Wein, im ersteren Fall als reizmilderndes Mittel bei Husten etc., im zweiten Fall als schwach nährendes Mittel. Viel ausgedehnter ist die Verwendung in der Technik als bindendes Mittel für Wasserfarben, als Schlichte für Gewebe, hier und da auch zum Klären von Bier und anderen Flüssigkeiten.

## Caryophylli.

**Gewürznelken. Gewürznägeln. Caryophylli aromatici. Clous de girofle. Cloves.**

Die nicht geöffneten Blüten der *Eugenia caryophyllata* (*Caryophyllus aromaticus*). Der gerundet vierkantige, 10 bis 15 mm lange, bis 4 mm dicke, braune Fruchtknoten breitet sich in 4 Kelchlappen aus, über welche sich die 4, kugelig zusammenschliessenden, helleren Blumenblätter erheben. Auf dem Querbruche erkennt man mit der Lupe am Rande grosse Oelzellen; aus denselben ergiessen sich Tropfen des ätherischen Oeles, wenn man Längsschnitte der Gewürznelken auf Löschpapier drückt.

Gewürznelken müssen kräftig riechen und schmecken.

**Geschichtliches.** In ihrer Heimath sind die Gewürznelken wohl von je benutzt worden, in China dienten sie schon um den Anfang unserer Zeitrechnung als Kaumittel. In Europa sind sie ebenfalls früh bekannt geworden: zwischen 314 und 335 schenkte der Kaiser Constantin dem Bischof Silvester von Rom mit anderen Gegenständen 150 Pfund Nelken. 716 werden in einem Diplom des Frankenkönigs Chilperich Cariofilo erwähnt. In einem ungefähr derselben Zeit angehörigen Grabe wies Flückiger in dem Inhalt einer Kapsel Gewürznelken nach. Die h. Hildegard (1098—1179) giebt für Caryophylli die deutsche Bezeichnung Nelchin. Die Einsammlung beschrieb zuerst Ludovico de Barthema 1504.

**Abstammung und Heimath.** *Eugenia caryophyllata* Thunberg (Fig. 97) (*Caryophyllus aromaticus* L.), der Familie der Myrtaceen angehörend, ist ein bis 12 m hoher Baum mit dichter, immergrüner Laubkrone. Die Blätter sind paarweise gegenständig, über 12 cm lang, eiförmig. Der Blütenstand zeigt meist drei Paare abwechselnd gegenständiger, ungleich vierkantiger Zweige; jeder derselben trägt 3 Blüten, von denen die beiden Seitenblüthen die mittlere meist überragen.

Der sehr regelmässig aufgebaute Blütenstand bildet danach eine dreifach dreigabelige, endständige Trugdolde. Die einzelne Blüthe zeigt ein dunkelrothes, fleischiges, gerundet vierkantiges, 1,5 bis 2 cm langes Receptaculum mit 4 kurzen, lederigen, dreieckigen Kelchlappen und 4 weisse, beinahe kreisrunde konkave Blumenblätter zwischen den Kelchlappen eingefügt. Die Blumenblätter und die sehr zahlreichen Staubfäden stehen auf dem Rande eines quadratischen Walles, dessen nach innen gerundete Vertiefung den Fuss der spitz zulaufenden

Griffelsäule bildet. Dicht unter den Kelchlappen liegen im Receptaculum die 2 Fächer des Fruchtknotens; ihre Scheidewand fällt in die kürzere Diagonale des spitz rhombischen Querschnittes. (In der Frucht [Mutternelken, *Antho-phylli*] gelangt nur 1 Fach mit meist nur einem Samen zur Ausbildung. Dieselbe stellt eine harte, bis 2,5 cm lange, höchstens halb so dicke, in den kurzen Stiel verschmälerte Beere von mehr grauer als brauner Farbe dar, deren Scheitel vom Griffel und den gegen denselben hereingebogenen Kelchblättern gekrönt ist; man sammelt diese Mutternelken kurz vor der Reife. Der reife Samen zeigt ein cylindrisches, aufrechtes Würzelchen, an welchem die dicken, ineinander gewundenen Kotyledonen schildförmig angeheftet sind.)

Der Gewürznelkenbaum ist ursprünglich heimisch auf den 5 eigentlichen Molukken (Batschan, Makkian, Mortier, Tidore, Ternate) und den südlichen Philippinen (Mindanao, La Paragua und Samar). Man hat ihn durch die Kultur weiter verbreitet. In den Handel gelangen die Nelken von den kleinen Uliasser Inseln: Nusalaut, Saparua und Haruka sowie von Amboina, endlich in grösster Menge von Sansibar, Pemba und Penang. Man pflanzt den Baum am liebsten mit jungen aus den Nelkengärten entnommenen Pflanzen fort, da die aus den Mutternelken gezogenen weniger ertragreich sein sollen. Die gepflückten Nelken trocknet man auf Hürden unter Palmenblättern, da sie direkt in der Sonne getrocknet schwarz und unansehnlich werden.

**Handelssorten.** Die Handelsware wird von den, wie oben angegeben, behandelten, noch geschlossenen Blüten gebildet, deren Blumenblätter, oberhalb des Kelches, einen kleinen kugelförmigen Körper bilden.

Man unterscheidet folgende Sorten:

Ostindische, Molukken-, Amboina, englische Compagnie-Nelken. Hell, reich an ätherischem Oel, die beste Waare. Sie kommen in Ballen von Packtuch oder in Fässern von 50–75 kg in den Handel. Enthalten 19–20 Proc. ätherisches Oel.

Afrikanische oder Sansibar-Nelken, von etwas dunklerer Farbe mit hellem Köpfchen, den ostindischen fast gleichwerthig. Sie kommen in doppelten Mattensäcken von circa 75 kg in den Handel. Bilden augenblicklich die Hauptmasse. Enthalten 16–17 Proc. ätherisches Oel. Dahin auch die Madagascarnelken mit 18 Proc. Oelgehalt und die Bourbonnelken mit 19–20 Proc. Oelgehalt.

Amerikanische oder Antillen-Nelken finden sich fast nur im französischen Handel. Die schlechteste Sorte von geringem Oelgehalt.

**Beschreibung.** Die Angaben des Arzneibuches und das bei Beschreibung der Blüthe des Baumes Angeführte werden zur Charakterisirung der äusseren Erscheinung ausreichen. Die Bezeichnung Oelzellen des Arzneibuches ist keine dem Sachverhalt genau entsprechende, wie wir sehen werden. Die vorgeschriebene Probe, den Längsschnitt auf Löschpapier aufzudrücken, hat den Zweck, nachzuweisen, dass gute, nicht zu alte Nelken vorliegen, Natürlich ergiessen sich die Tropfen ätherischen Oeles nicht, wenn man den Längsschnitt auf das Papier drückt, wie das Arzneibuch sagt, sondern sie treten aus, weil man die Oelbehälter durch den Schnitt öffnet, und wenn man dann auf Löschpapier drückt, entsteht ein Oelfleck.

Da die Nelken nicht so sehr als Arzneimitteln, sondern vielmehr als Gewürz Verwendung finden, so ist eine Kenntniss ihres anatomischen Baues für den Apotheker nothwendig, da Untersuchungen derselben im pulverförmigen Zustande auf Verfälschungen nicht selten verlangt werden.

Ein Querschnitt durch das Receptaculum zeigt eine kleinzellige (Fig. 98) Epidermis mit starker (0,015 mm) Cuticula. Daran schliesst sich ein Parenchym,



Fig 97. *Eugenia caryophyllata* Thunb. (nach Baillon).

dessen Zellen zuerst radial gestreckt, später isodiametrisch werden und endlich ein lockeres Gewebe mit grossen Lücken bilden. In der äusseren Partie dieses Parenchyms liegt ein mehrfacher Kreis der schizogenen Oelbehälter, in der Mitte ungefähr ein Kreis von etwa 30 kleinen Gefässbündeln, die einzelne, verhältnissmässig grosse, stark verdickte Bastzellen enthalten. Von den die Gefässbündel begrenzenden Parenchymzellen sind viele zu Drusen enthaltenden Kammerfasern ausgebildet. — Nach innen wird das Parenchym von einem Gefässbündelring abgeschlossen, dessen einzelne Bündel den beschriebenen äusseren ähnlich zusammengesetzt sind. Das Centrum wird von einem Mark eingenommen, dessen Zellen ebenfalls häufig Drusen von oxalsaurem Kalk enthalten. Die Kelchzipfel und Blumenblätter enthalten ebenfalls Oelbehälter. Für die Gewürznelken sind die stark cuticularisirten Epidermen, die Oelräume, die Krystalldrusen und die allerdings nicht leicht aufzufindenden tetradrischen Pollenkörner charakteristisch.

**Bestandtheile.** Die Gewürznelken enthalten 4,84—9,31% Asche, alkoholisches Extrakt 32 bis 50 Proc., ätherisches Oel (siehe oben). Nach Koenig im Mittel Wasser 8,04 Proc., Stickstoffsubstanz 5,92 Proc., Fett 9,10 Proc., Kohlenhydrate 45,20 Proc., Holzfaser 8,45 Proc. Chas F. Kramer fand 13,0 Proc. Gerbstoff.

**Untersuchung.** In unzerkleinertem Zustand sind Verfälschungen der Nelken selten, doch hat man welche aus Thon und Holz gearbeitet und mit Nelkenöl präparirt, beobachtet. Häufiger kommt es vor, dass ihnen ein Theil des ätherischen Oeles entzogen ist und dass man ihnen dann durch Abreiben mit fettem Oel ein gutes Aussehen gegeben hat. Den besten Aufschluss gewährt in einem solchen Falle natürlich die Bestimmung des ätherischen Oeles. Hager empfiehlt, die Nelken mit destillirtem Wasser von 15—20° einige Male durchzuschütteln und dann ruhig stehen zu lassen. Die guten Nelken sinken zu Boden oder schwimmen senkrecht an der Oberfläche des Wassers, die schlechten wagrecht. Sind deren mehr als 8 Proc. vorhanden, so ist die Waare zu beanstanden. Um zu entscheiden, ob solche verdächtigen Nelken taube oder bereits extrahirte sind, macht man die Extraktbestimmung (Hager, Handbuch d. pharm. Praxis, Ergänzungsband pag. 221, 222). Taube Nelken geben 7—10 Proc. Extrakt, bereits extrahirte 2—5 Proc. — Schwieriger ist der Nachweis einer Verfälschung von gepulverten Nelken. Es kommen hierbei fast ausschliesslich gepulverte Nelkenstiele (*Stipites seu festucae Caryophyllorum*) und Mutternelken (*Anthophylli*) in Betracht. Da beide bedeutend weniger ätherisches Oel enthalten, als die Caryophylli, so giebt eine Bestimmung desselben willkommene Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Nelkenpulvers. Eine positive Entscheidung vermag aber natürlich nur die mikroskopische Untersuchung zu bringen. Die Nelkenstiele sind charakterisirt: 1. durch Steinzellen von unregelmässiger Gestalt; 2. durch Treppengefässe (die Nelken haben nur Spiralgefässe); 3. durch Bastfasern, die 0,4 mm lang, bis 0,035 mm dick, viel grösser, wie die der Nelken sind.

Die Mutternelken sind charakterisirt: 1. durch knorrige Steinzellen, 2. durch das

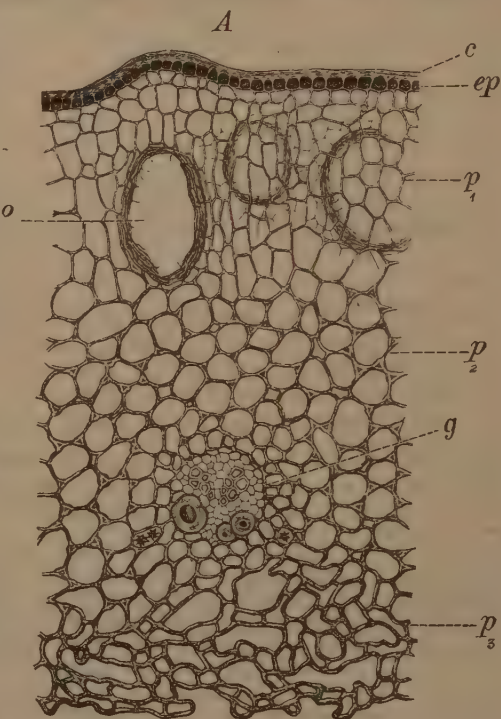


Fig. 98. Querschnitt durch den Unterkelch der Gewürznelke. ep Oberhaut mit Cuticula. cp1 p2 p3 die verschiedenen Parenchymzellen. o Oeldrüsen, theilweise von Parenchym bedeckt. g Gefässbündel mit 3 derbwandigen Bastfasern und 3 Oxalatdrusen (nach Möller).



charakteristische Gewebe der Kotyledonen mit zahlreichen Stärkekörnern. Steinzellen und Stärkekörner fehlen den Nelken gänzlich. Ausserdem sollen zur Verfälschung des Nelkenpulvers: fremde Mehle, die man durch das Mikroskop, ebenfalls durch den Stärkegehalt nachweist, und Brotrinde vorkommen. Die mikroskopische Untersuchung nimmt man 1. unter Wasser vor, wobei Amylum zu erkennen sein würde und 2. nachdem man zur Aufhellung einen Theil des Pulvers 24 Stunden mit Chloralhydratlösung (8 Th. und 5 Th. Wasser) behandelt hat. (Moeller, Mikroskopie der Nahrungs etc.-mittel.)

**Aufbewahrungsgefässe** für die ganzen Gewürznelken sind Glasgefässe oder weniger passend Gefässe aus verzinnem Eisenblech. Gepulverte Gewürznelken werden nur in Glasgefässen bewahrt. In Blechgefässen veranlassen die sauren Bestandtheile der Nelken eine Verunreinigung mit Metalloxyd. Gefässe aus Zinkblech dürfen gar nicht als Aufbewahrungsgefässe für Substanzen, welche freie Säuren enthalten, verwendet werden.

**Anwendung.** Die Gewürznelken sind ein stark gewürzhaftes, daneben mild adstringirendes Mittel. Man giebt 0,25—0,5 als Pulver oder Infusum. Stärkere Gaben (1,0—3,0) beschweren den Magen. Sie sind ein Bestandtheil der Tinctura aromatica. Bekannt ist ihre Verwendung als Gewürz und Schutzmittel gegen Mückenstiche.

## Catechu.

**Katechu.** Catechu nigrum. Terra japonica. Extractum seu succus Catechu.

**Pegu-Catechu.** Cachou. Terre de Japon. Black Catechu. Cutch.

**Gambir.** Catechu pallidum. Extractum Uncariae. Gutta Gambir. Katagamba.

**Terra japonica.** Gambir-Catechu. Cachou clair. Pale catechu.

In Indien sowohl aus den Blättern von *Uncaria (Ourouparia) Gambir*, als auch aus dem Holze der *Acacia Catechu* dargestelltes Extrakt.

Bräunliche, innen hellere, zerreibliche Masse oder durch und durch dunkelbraune, bisweilen löcherige, grossmuschelrig brechende Blöcke. Mit Glycerin angerieben, erscheint Catechu bei 200maliger Vergrösserung krystallinisch. Catechu schmeckt zusammenziehend bitterlich, zuletzt süsslich. Die stark verdünnte, weingeistige Lösung nimmt auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine grüne Farbe an.

Die beim Kochen von 20 Th. Catechu mit 200 Th. Weingeist etwa zurückbleibenden eingemischten Pflanzentheile dürfen, bei 100° getrocknet, nicht mehr als 3 Th. betragen.

20 Th. Katechu geben mit 200 Th. siedendem Wasser eine braunrothe, nicht recht klare, blaues Lackmuspapier röthende Flüssigkeit. Giesst man diese von dem Rückstande ab, so lässt sie in der Kälte einen reichlichen braunen Absatz fallen. Das Gewicht jenes Rückstandes darf, nachdem er bei 100° getrocknet worden, 3 Th. nicht übersteigen.

100 Th. Catechu dürfen höchstens 6 Th. Asche hinterlassen.

Das Arzneibuch fasst, wie die Pharm. Germ. II., unter dem Namen Catechu zwei verschiedene Körper zusammen: Catechu im engeren Sinne von *Acacia Catechu* Willd. (Mimosaceae) und Gambir von *Uncaria Gambir* Roxb. (Rubiaceae).

**Geschichtliches.** Der Name „Catechu“ ist das hindostanische „Kate-chu“ Baumsaft; „Gambir“ oder „Gatta Gambir“ stammt wahrscheinlich von „Katta Kambu“, welches in der Tamilsprache Catechu bedeutet. Beide werden in ganz Südasiens theilweise als Ersatz der Arecanuss beim Betelkauen seit Alters her benutzt (cf. Anwendung). Catechu lässt sich mit Sicherheit zuerst 1514 als „Cacho“ in der Litteratur nachweisen, 1563 bei Garcia de Orta als „Cate“. 1641 ist es in Deutschland bekannt. Ursprünglich hielt man es wie auch Gambir für eine mineralische Substanz und nannte es „Terra japonica“. In grösserer Menge gelangt es erst seit dem Anfang dieses Jahrhunderts in den Handel. — Gambir ist erst später bekannt geworden, wahrscheinlich hat man aber anfänglich beide Substanzen nicht auseinandergehalten; die ersten bestimmten Nachrichten über Gambir sind von 1780.



Fig. 99. *Acacia Catechu* Willd. (nach Luerssen).

**Abstammung und Gewinnung.** *Acacia Catechu* Willd. (*Mimosa Catechu* L. fil. M. Sunda Roxb.) (Fig. 99). Bis 10 m hoher Baum mit bis 30 cm langen, doppelt-gefiederten Blättern, deren Blattstiele unterhalb des ersten Fiederpaares und ebenso unterhalb der obersten Fiedern Drüsen tragen. Die jüngeren Aeste haben unterhalb der Blätter paarige Stacheln. Die Blüten bilden fingerlange, walzige Aehren, welche zu 1–3 in Laubblattachsen stehen. Heimisch in Ost- und Hinterindien und auf Ceylon. *Acacia Suma* Kurz (*Mimosa Suma* Roxb.) durch stärkere Dornen, reicher gefiederte Blätter und weissere Rinde ausgezeichnet. Ebenfalls heimisch in Ostindien (Bengalen, Mysore, Gujarat) und im östlichen Theile des tropischen Afrika.

Beide Arten enthalten reichlich Catechin und man stellt aus ihnen in Indien durch Auskochen des zerkleinerten, dunkelrothen Kernholzes das eigentliche Catechu dar.

Das Catechin scheidet sich zuweilen in Spalten des Holzes aus und solches bildet in Indien als Khersal oder Khaisar einen Handelsartikel. (Dymock, *Pharmacographia indica* II 559.)

Zum Auskochen bedient man sich irdener Töpfe, „Gharrahs“, die zu mehreren auf einem gemauerten Herde stehen. Der konzentrierte Auszug wird dann in anderen Gefässen weiter eingedampft, bis er beim Erkalten erstarrt, worauf man ihn in Thonformen, auf Matten u. s. w. füllt und hier von Luft und Sonne völlig eintrocknen lässt. In Blöcke geformt, hüllt man dann das Catechu häufig in die grossen Blätter des *Dipterocarpus tuberculatus* Roxb., verpackt es in Säcke, Kisten oder Matten und versendet es (cf. Handelssorten). — Die Hauptmasse des Catechu kommt aus Pegu in Hinterindien (Hafen Rangun), in geringer Menge liefern es die Küsten von Coromandel, Bengalen und Ceylon.

*Uncaria Gambir* Roxburgh. (*Ourouparia Gambir* Baill., *Nauclea Gambir* Hunter) Familie der Rubiaceae, Abth. der Cinchoneae (Fig. 100). Vermittels der in Ranken um-



Fig. 100. *Uncaria Gambir* Roxb. (nach Baillon).

gewandelten Blütenstiele hoch kletternder Strauch, mit derben, eirunden, ganzrandigen gegenständigen Blättern, zu denen gekreuzt sich in gleicher Höhe zuweilen zwei hinfällige Deckblättchen finden. Aus den Blattwinkeln brechen kurze, gegliederte einzelne Blütenstiele mit vier Deckblättchen vor, die ein kugeliges Köpfchen von zahlreichen rothen Blümchen tragen. Steril bleibende Stiele sind zu haken- bis fast kreisförmig gekrümmten Ranken umgewandelt. Heimisch in Hinterindien, besonders an der Strasse von Malacca und auf Ceylon. (Nach neuen Untersuchungen von Trimen ist die Pflanze von Ceylon mit *U. Gambir* nicht identisch; er unterscheidet sie als *U. dasyneura*, var. Thwaites.) In grosser Menge angebaut auf den holländischen Inseln des Riouw-Lingga-Archipels zwischen Singapore und Sumatra, in neuerer Zeit auch auf Borneo und Java. Die Fabrikation ruht gegenwärtig grossentheils in den Händen eingewanderter Chinesen.



Auch andere Arten, wie *Nauclea acida* Hunter mit weissen Blüthen und *Nauclea aculeata* L. finden Verwendung.

Drei bis vier Mal im Jahre werden die jüngeren Triebe und Blätter der Gambirsträucher abgebrochen und an Ort und Stelle ausgekocht. Man bedient sich dazu flacher, gusseiserner oder kupferner Pfannen, auf die man mit Lehm ein grosses Stück Baumrinde festkittet. Sobald das Wasser in der Pfanne siedet, füllt man den Rindencylinder mit Blättern, nimmt sie nach einer Stunde heraus und drückt sie auf einer Rinne aus Rinde aus, so dass der Saft in die Pfanne zurückfliesst. Nachdem sie noch einmal in dieser Weise extrahirt sind, dienen die Blätter u. s. w. als Dünger in den Pfefferpflanzungen. Wenn der Saft in den Pfannen Sirupkonsistenz erlangt hat, schöpft man ihn in Eimer, in denen er bis zur Abkühlung umgerührt wird, giesst ihn dann in Holzkästen, in denen er erstarrt, worauf man ihn meist in würfelförmige Stücke schneidet, die man im Schatten trocknet. Die Gambirsträucher werden vom 2. bis 15. Jahre ausgenutzt. Der Exporthafen für Gambir ist Singapore. — (Flückiger, Pharmakognosie.)

### Handelssorten und Eigenschaften.

#### 1. Catechu von Acacia.

a) Pegu- oder Bombay-Catechu ist eine an der Oberfläche spröde, undurchsichtige Masse, die zuweilen im Innern noch weich und dann, dünn ausgezogen, etwas durchscheinend ist. Trocken es Catechu bricht grossmuschelartig glänzend, scharfkantig oder etwas körnig; es ist von schwarzbrauner, stellenweise röthlicher oder leberartiger Farbe. Entweder ist die Masse dicht oder etwas löcherig und mit zahlreichen Bruchstücken von Blättern durchsetzt. Geruchlos und von wenig bitterem, zusammenziehendem Geschmack. Kommt in kleinen, 8 cm grossen Kuchen oder grösseren Blöcken vor.

b) Bengalen-Catechu bildet länglich runde oder unregelmässig vierseitige, ungefähr 8 cm lange, 5 cm breite, 3—4 cm dicke, rauhe, erdig anzufühlende, schmutzigg-raubraune Klumpen. Im Bruche sind sie mit kastanienbraunen, wachsglänzenden und helleren Streifen durchsetzt.

c) Catechu vom Norden von Indien. Bruchstücke grösserer Massen, die der Form nach in einem runden Gefäss geformt waren. Porös, von erdigem Aussehen und hellbrauner Farbe. (Flückiger und Hanbury, Pharmakographie.) Zuweilen kommen auch andere Sorten vor. So beschreibt Flückiger:

d) Catechu von Naini tal im südlichen Kumaon von weisslicher Farbe, dem oben erwähnten Khersal ähnlich.

e) Catechu von Malacca, bildet quadratische Tafeln von 54 mm Grundfläche und 3 mm Dicke, aussen braun, innen hellzimmtfarben.

f) Kamaon Catechu (Pale Cutch oder Katto) bildet schmutzig graubräunliche, poröse, erdige Würfel.

2. Gambir von *Uncaria* wird in Indien in sehr vielen Formen und Sorten: Täfelchen, Scheiben, Würfeln, Zeltchen fabricirt, von denen aber die meisten im Lande selbst, als Zusatz zum Betelhappen (s. Verwendung) benutzt werden. In den Handel, theilweise in sehr grossen Mengen, gelangen die folgenden:

a) Gambir aus Calcutta in 100 kg schweren oblongen Blöcken, die mit Sägespänen bestreut und in Matten eingenäht sind. Auf dem Bruch matt, heller und dunkler braun marmorirt (Arch. d. Pharm. 1879). Aus Singapore kommt ebenfalls Gambir in Blöcken in den Handel.

b) Gambir in Würfeln, häufigste Sorte. Die Würfel haben 3 cm. Seite, aussen matt rothbraun, von körniger Oberfläche oder mit Eindrücken eines Gewebes, im Innern hellgelblich.

3. Catechu aus den Samen der *Areca* Catechu L., Palmencatechu. Obschon dieses Extrakt zu den vom Arzneibuch aufgenommenen Sorten nicht gehört, auch chemisch davon durchaus verschieden ist, so sei es doch erwähnt, da man zuweilen in Abrede gestellt hat, dass ein solches Extrakt überhaupt gegenwärtig aus der *Areca* dargestellt wird. Früher kam es in zwei Sorten: Cuttacamboo und Cashcuttie vor und ist nach Lewin (über *Areca* Catechu, *Chavica Betle* u. s. w.) auch gegenwärtig noch im Gebrauch, wird aber nicht exportirt.

**Bestandtheile.** Die genannten *Acacia*- und *Uncaria*arten enthalten als wesentlichsten Bestandtheil Catechin (Catechusäure, Tanningensäure), das ausserdem auch wahrscheinlich im *Pterocarpus*-Kino, in der *Asperula odorata* L., im Mahagoniholz, nicht aber in den Samen der *Areca*palme vorkommt. Die Zusammensetzung des Catechin ist noch nicht mit Sicherheit

festgestellt und die Zahl der vorhandenen Formeln eine recht erhebliche. Nach Rochleder ist es das Phloroglucid des Aescylalkohols, er giebt ihm die Formel  $C_{13}H_{12}O_5$ . Liebermann und Tauchert geben ihm auf Grund ihrer Studien der Acetylderivate die Formel  $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ . Etti stellt auf Grund der Thatsachen, dass Catechin beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Brenzcatechin und Phloroglucin liefert, dass ferner Catechin die Reaktionen von Brenzcatechin, wie Phloroglucin zeigt, ebenso mit Bezugnahme auf die Zusammensetzung der Anhydride der Azoverbindung die Formel  $C_{18}H_{18}O_8 (C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O)$  auf und glaubt, dass Catechin aus 2 Mol. Phloroglucin, 1 Mol. Brenzcatechin unter Austritt von  $2H_2O$ , die vereinigt bleiben, entstanden wäre:



Das Catechin stellt man am einfachsten aus dem Gambir dar, welches die grösste Ausbeute liefert, indem man das zerriebene Gambir 24 Stunden lang mit 3 Th. kaltem Wasser behandelt und den Rückstand wiederholt mit Wasser auskocht. Aus den heiss filtrirten Auszügen scheidet es sich beim Erkalten als bräunliche, körnige Masse ab, die man mit kaltem Wasser wäscht und aus kochendem Wasser unter Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt.

Das reine Catechin krystallisirt in feinen, an den Enden zugespitzten, meistens büschelig vereinigten Nadeln, rascher ausgeschieden bildet es eine weisse, leichte, seidenglänzende, blättrige Masse. Schmelzpunkt  $217^\circ$ . Löslich in 1133 Th. Wasser von  $17^\circ$ , in 3 Th. siedenden Wassers, in 5–6 Th. kaltem und 2–3 Th. kochendem Weingeist und in 7–8 Th. kochendem Aether. Ferner löslich in Essigsäure. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Schwefelsäure gefällt. Ferner wird es durch neutrales und basisch-essigsames Bleioxyd gefällt.

Eisenchlorid färbt es chromgrün und giebt allmählich einen bräunlichen Niederschlag, Quecksilberoxydul- und Oxydlösungen weiss oder schmutzigweiss, Chlorgoldlösung rothbraun. In einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd entsteht erst auf Zusatz von Ammoniak ein brauner Niederschlag. Eine frisch bereitete Catechinelösung wird auf Zusatz von oxydfreier Eisenvitriollösung anfangs nicht verändert, bald aber grün gefärbt. Setzt man der ungefärbten Mischung eine Spur eines Alkaliacetates oder kohlenaures Calcium oder Brunnenwasser zu, so genügt die schwach alkalische Reaction dieser Substanzen, die Mischung violett zu färben, ätzende oder kohlen saure Alkalien verwandeln dieselbe in roth.

Wässriges Catechin färbt sich an der Luft in einigen Stunden citronengelb, beim Kochen dunkelroth; nach Neubauer beruht diese Veränderung auf der Bildung von Catechugersäure, die nach Flückiger auch entsteht, wenn Catechin auf  $160^\circ$  erhitzt wird. Nach Löwe entsteht sie auch beim Erhitzen von Catechin mit Wasser bei  $110^\circ$  im Rohre, sowie sehr rasch beim Erhitzen von Catechin mit Bleihydroxyd, ätzenden und kohlen sauren Alkalien.

Diese Säure ist im Catechu und Gambir ebenfalls enthalten und also als ein Zersetzungsprodukt des Catechin aufzufassen. Zu ihrer Darstellung erschöpft man nach Löwe das Catechu mit kaltem Wasser, wobei das Catechin ungelöst bleibt, verdampft die filtrirte Lösung zur Trockne, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, concentrirt die Auszüge zur Sirupkonsistenz, versetzt nach dem Erkalten so lange mit wasserfreiem Aether, bis kein Niederschlag von Oxycatechuretinn, Catechuretinnhydrat, Japoninsäure und Mimosannin mehr entsteht, trennt die ätherische Flüssigkeit ab, entfernt den Aether durch Abdestilliren und Abdunsten im dunkeln Vacuum, löst den Rückstand in nicht zu viel warmem Wasser, schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus und bringt sie im Exsikkator zur Trockne.

Die Catechugersäure bildet eine rothgelbe glänzende, rissige, durchsichtige, gummiartige Masse, die langsam, aber reichlich in Wasser sich mit hellgelber Farbe löst, dann sauer reagirt und adstringirend schmeckt. Sie wird durch Leimlösung, Brechweinstein, Eisenchlorid (grünlichbraun), Bleiacetat und

andere Metallsalze gefällt. Löwe giebt ihr die Formel  $C_{15}H_{14}O_6$ , Rochleder  $C_{13}H_{12}O_5$ , letzterer hält sie für isomer, vielleicht polymer mit dem Catechin. Catechugersäure findet sich auch noch in anderen *Acacia*-Arten, (bis 36,03 Proc.), ferner *Eugenia Smithii* Peir., *Banksia serrata* L., *Rhus rhodanthema* F. v. M.

Im Vorstehenden ist dem allgemeinen Gebrauch entsprechend angenommen, dass das Catechin beider Drogen identisch ist; es muss erwähnt werden, dass das nach Gautier nicht der Fall ist, derselbe giebt dem *Acacia*-Catechin die Formel  $C_{21}H_{18}O_8$ , wogegen das aus *Uncaria* ein Gemenge aus drei krystallisirbaren Stoffen: 1)  $C_{40}H_{38}O_{15} + 2H_2O$ , 2)  $C_{12}H_8O_{10} + H_2O$ , 3)  $C_{48}H_{38}O_{16} + H_2O$  ist, die sich nach Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. unterscheiden. (Jahresb. d. Ch. 1878 p. 954.)

Neben den beiden genannten Stoffen enthält das Catechu noch einige andere Stoffe, die theils während der Vegetation, theils während der Fabrikation entstehen.

Catechuretin entsteht, wenn Catechin anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, als zimtfarbener Niederschlag, ohne dass zugleich Zucker entsteht. Nach Kraut und v. Delden hat es die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$ , nach Rochleder dieselbe Formel wie Catechin.

Oxycatechuretin  $C_{14}H_{12}O_6$  (Löwe), Catechuretinhydrat.

Japoninsäure  $C_{12}H_{12}O_5$  (Löwe), Mimotanniretin  $C_{13}H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$  (Löwe), Quercetin.

Der Aschengehalt von Gambir und Catechu steigt bei reiner Waare sicher nicht über 6%, so dass die Forderung des Arzneibuches in dieser Beziehung leicht zu erfüllen ist; gute Sorten Catechu gehen nach Trimble nicht leicht über 2,3% und Gambir nicht über 4,7% hinaus; wo höhere Zahlen vorkommen, können dieselben einer unsorgfältigen Darstellung oder in extremen Fällen (14, 17, 18—60%) einer absichtlichen Verfälschung mit einer leichten Erde ihre Entstehung verdanken.

Der Hauptunterschied zwischen Catechu und Gambir besteht darin, dass wahrscheinlich in Folge der bei der Bereitung angewandten grösseren Sorgfalt bei Gambir der Gehalt an Catechin ein verhältnissmässig grösserer ist, als beim Catechu, bei dem, wie man annimmt, in Folge stärkerer Erhitzung bei der Darstellung ein Theil des Catechins in Catechugersäure übergeführt ist.

Nach Trimble enthielten je 3 Sorten beider Drogen:

	Catechu			Gambir		
	1	2	3	1	2	3
Catechin . . . . .	2,80	1,70	10,70	12,64	7,76	19,76
Catechugersäure . . . . .	31,94	33,54	25,50	33,34	47,18	45,90
Summe der adstringirenden Bestandtheile	34,74	35,24	36,20	45,98	54,94	65,66
Schleim . . . . .	27,40	29,01	20,50	10,13	15,20	16,05
Asche . . . . .	2,29	2,27	2,10	4,74	3,37	3,50
Feuchtigkeit . . . . .	12,50	12,20	15,36	10,33	11,03	9,90
Unwirksame Substanz . . . . .	23,07	21,28	25,84	28,82	15,46	4,89

Wie man sieht, ist, auch abgesehen vom Catechin, die absolute Menge der adstringirenden Bestandtheile beim Gambir eine sehr wesentlich grössere, wie beim Catechu.

**Prüfung.** Das Arzneibuch unterscheidet zwischen: bräunlichen, innen helleren, zerreiblichen Massen und bisweilen löcherigen, grossmuschelartig brechenden Blöcken; das erstere passt hauptsächlich auf den am häufigsten vorkommenden „Würfel-Gambir“, das zweite auf „Pegu-Catechu“.

1) „Mit Glycerin angerieben erscheint Catechu bei 200maliger Vergrösserung krystallinisch.“ Diese Prüfung hat den Zweck nachzu-



weisen, dass die Droge in reichem Maasse krystallinisches Catechin enthält. Stellt man den Versuch genau nach Vorschrift des Arzneibuches an, d. h. reibt man im Mörser an, wozu z. B. beim Pegu-Catechu ein ziemlicher Druck gehört, so ist es sehr wahrscheinlich, dass man die feinen Krystallnadeln des Catechin bis zur Unkenntlichkeit mit zerreibt und dass man dann eines Polarisationsmikroskops benöthigt, um die krystallinische Struktur der Bruchstücke zu erkennen. Besser verfährt man, wenn man ein Stück der Droge zerschlägt und aus dem Innern von einer möglichst hellen Stelle eine Kleinigkeit abschabt und untersucht oder noch besser, wenn man ein möglichst helles Stück des Innern mit wenig Wasser übergiesst, erweichen lässt und nun untersucht. Die Forderung des Arzneibuches ist eine zu strenge, denn, wie aus den oben mitgetheilten Analysen hervorgeht, enthält auch gutes Gambir neben dem Catechin noch viele andere Bestandtheile. Am meisten Garantie, eine reichliche Masse von Krystallen zu finden, hat man, wie gesagt, an möglichst hellen Stellen. Von anderen Bestandtheilen fallen bei der mikroskopischen Untersuchung Pflanzentheile und Krystalle von oxalsaurem Kalk in Einzelkrystallen und in Drusen auf, die man natürlich mit den Catechinnadeln nicht verwechseln darf. Die Pflanzentheile können unter Umständen zur Entscheidung, welche von beiden Drogen vorliegt, herangezogen werden, da Gambir reichlich Haare und Catechu Gewebe des Kernholzes erkennen lässt. — Neuerdings ist reichlich mit Stärke verfälschtes Catechu beobachtet worden. — (Pegu-Catechu der bekannten, mit Blättern durchsetzten Sorte liess fast keine Nadeln erkennen.)

2) Prüfung des Verhaltens gegen Ferrichlorid. 3 Tropfen der für die Prüfung sub 3 angefertigten Lösung werden mit 10 ccm Weingeist und einigen Tropfen Eisenchloridlösung gemischt. Die grünliche Färbung deutet auf Catechin und Catechugersäure in gleicher Weise; bei Anwendung concentrirter Lösung entsteht bei Catechin eine chromgrüne Färbung und allmählich ein bräunlicher Niederschlag, der auf Zusatz von Alkalien purpurn wird. Die durch Catechugersäure entstehende Färbung wird als grünlich braun beschrieben.

3) Der nächsten Probe, die verlangt, dass 85% in Alkohol löslich sein sollen, dürfte nichts hinzuzufügen sein.

4) Auflösung ebenfalls zu 85% in siedendem Wasser; die saure Reaktion hat ihren Grund im Gehalt an Catechugersäure.

5) Die Aschenbestimmung nimmt man am besten vor, indem man 1 bis 1,5 Catechu mit Platindraht umwickelt, in der Spitze der Flamme verbrennt und die weisse oder wenig graue Asche wägt (s. auch bei „Bestandtheile“).

Für die Werthbestimmung des Catechu ist die Löwenthal'sche Methode (s. bei Acid. tannic.) vorgeschlagen; zur Bestimmung des Catechin hat man die Catechugersäure mit Hautpulver zu entfernen.

**Anwendung.** In Asien (besonders China) wird Catechu und Gambir von jeher zum Betelkauen benutzt, wobei beide ganz oder zum Theil die Arecanuss vertreten; man wickelt ein Stück Arecanuss und Gambir oder Catechu in ein mit Aetzkalk bestrichenes Betelblatt, das nun gekaut wird. (Lewin, Ueber Areca Catechu, Chavica Betle und das Betelkauen 1889.)

Medicinisch wird es noch selten verwendet: man giebt es als Adstringens in Substanz, als Extrakt oder Tinktur bei Dysenterie, gegen Blutungen, äusserlich in Zahn-tinkturen und Mundwässern.

Technisch wird es in der Färberei und als Mittel gegen den Kesselstein vielfach benutzt.

Das bekannte Hustenmittel Cachou aus gereinigtem Succ. Liquiritiae hat seinen Namen daher, dass man demselben in manchen Sorten (Cachou de Bologne) Catechu zusetzt.

## Cera alba.

Weisses Wachs. Cire blanche. Virgin or white wax.

Das gebleichte Bienenwachs; bei etwa 64° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzend.

Mischt man 2 Th. Weingeist mit 7 Th. Wasser, lässt diese Flüssigkeit bei 15° stehen, bis alle Luftblasen daraus verschwunden sind, und wirft weisses Wachs hinein, so schwebt letzteres in der Flüssigkeit oder bleibe doch in der Mitte schweben, wenn durch Wasserzusatz das spez. Gewicht des verdünnten Weingeistes auf 0,966 bis 0,970 gebracht ist.

Weisses Wachs zeigt, vom Farbstoff abgesehen, im Wesentlichen die chemischen Eigenschaften des gelben Wachses.

Es darf nicht stark ranzig riechen.

Zum Bleichen des gelben Bienenwachses bedient man sich verschiedener Methoden. Bei der Rasenbleiche wird das geschmolzene Wachs in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen und so in die Form von Fäden und dünnen Bändern gebracht oder unter Druck aus einem Cylinder fein vertheilt in Wasser gestäubt und unter öfterem Benetzen mit Wasser, häufig unter Anwendung von Terpentinöl, den Sonnenstrahlen ausgesetzt; bei der chemischen Bleiche behandelt man das, wie oben angegeben, vorbereitete Wachs mit schwefelsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von Chlorkalk oder im geschmolzenen Zustande mit Kaliumpermanganat oder Kohle oder mit Wasserstoffsperoxyd. Es kommt meist in dünnen runden Tafeln oder Scheiben in den Handel.

Den Schmelzpunkt des weissen Wachses giebt das Arzneibuch übereinstimmend mit dem des gelben Wachses zu 64° an, wogegen das spez. Gewicht höher angegeben wird. Es ist nämlich durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass das spez. Gewicht des Wachses bei der Rasenbleiche um circa 0,002 steigt und dieser Thatsache trägt das Arzneibuch mit seiner Angabe Rechnung. Dagegen machte Dieterich auf Grund verschiedener Untersuchungen darauf aufmerksam, dass mit Kohle und Kaliumpermanganat gebleichtes Wachs ein bis zu 0,03 niedrigeres spez. Gewicht zeigt, als das ursprüngliche gelbe Wachs. Ferner ist es hier und da gebräuchlich, einem mit Chlor gebleichten Wachs, da es bröcklich ist, einen Zusatz von 5% Talg<sup>1)</sup> zu machen, der aber das spez. Gewicht ebenfalls herabdrückt. Auf Grund besonders der Dieterich'schen Untersuchungen wird man sagen können, dass ein sonst einwandfreies, weisses Wachs, wenn das spez. Gewicht auch um ein Geringes unter 0,966 sinkt, nicht nothwendig verfälscht sein muss. — Dagegen ist die andere vom Arzneibuch festgesetzte Grenze 0,970 als durchaus richtig zu betrachten, und ein darüber hinausgehendes weisses Wachs durchaus zu beanstanden. Es liegt nur eine Angabe vor, nach der ein angeblich reines weisses Wachs ein höheres spez. Gewicht zeigte. Die Pharm. Germ. II. normirte das spez. Gewicht auf 0,965—0,975. Die exakte Untersuchung des weissen Wachses erfolgt in der nämlichen Weise, wie unter *Cera flava* angegeben.

Die Wachsbleicher sollen dem Wachs, um ihm grössere Weisse zu geben, zuweilen Weinstein, Alaun, Arsenik(?), Bleiweiss, Schwerspath oder Gips zusetzen. Diese Verfälschungen würden beim Schmelzen des Wachses im Reagircylinder sichtbar werden.

<sup>1)</sup> Ein solcher Talgzusatz, vor dem Bleichen gemacht, soll auch den Bleichprozess beschleunigen.

Der Geruch soll nicht stark ranzig sein, wogegen die Ph. G. ed. II einen ranzigen Geruch gar nicht zuliess. Diese Ermässigung der Ansprüche ist ganz gerechtfertigt, da das durch Rasenbleiche gewonnene Wachs, welches das Arzneibuch offenbar besonders im Auge hat, unter allen Umständen etwas ranzig sein wird.

Die **Anwendung** ist dieselbe, wie von gelbem Wachs, doch wird es seines schöneren Aussehens wegen für manche Zwecke vorgezogen.

## Cera flava.

**Gelbes Wachs. Bienenwachs. Cera citrina. Cire jaune. Yellow wax.**

Eine gelbe Masse, welche in der Kälte mit körniger, matter, nicht krystallinischer Oberfläche bricht und bei 63 bis 64° zu einer klaren, angenehm riechenden, rötlichgelben Flüssigkeit schmilzt. Nach dem Erkalten zeigt sich gelbes Wachs unter dem Mikroskope verworren krystallinisch.

Lässt man Weingeist, mit 3 Th. Wasser verdünnt, bei 15° stehen, bis die Luftblasen verschwunden sind, so muss sich ein Stückchen gelbes Wachs in der Mitte schwebend erhalten oder doch zum Schweben gelangen, wenn das spez. Gewicht der Flüssigkeit durch Zutropfeln von Wasser oder verdünntem Weingeiste auf 0,962 bis 0,966 gebracht ist.

In siedendem Weingeiste löst sich gelbes Wachs mehr oder minder bis auf einen gelben Rückstand auf, von dem 1 Th. in 10 Th. erwärmtem Chloroform völlig löslich ist. Beim Erkalten der klar abgegossenen, heissen, weingeistigen Lösung scheidet sich ein weisser Krystallbrei aus; die nach mehrstündiger Abkühlung auf 15° davon abfiltrirte, fast farblose Flüssigkeit darf durch Wasser nur schwach opalisirend getrübt werden und blaues Lackmuspapier nicht oder doch nur sehr schwach röthen.

Wird 1 g gelbes Wachs mit 10 cem Wasser und 3 g Natriumkarbonat eine Viertelstunde lang zum Sieden erhitzt, so muss sich beim Erkalten das Wachs über der Salzlösung wieder abscheiden, und darf letztere nur opalisirend trübe erscheinen.

**Herkommen und Gewinnung.** Unter dem Namen „Wachs“ verstand man ursprünglich lediglich das von den Honigbienen producirte Bienenwachs. Allmählich gelangte man dazu, mit dem Namen Wachs auch andere Substanzen zu bezeichnen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften: Schmelzbarkeit, Brennbarkeit, Plasticität, Klebkraft, Mischbarkeit mit anderen Stoffen etc. dem Bienenwachs ähnlich sich verhielten und daher an dessen Stelle benutzt werden konnten. Solche Substanzen finden sich im Thierreich, Pflanzenreich, sogar im Mineralreich. Eine chemische Definition des Begriffes Wachs existirt nicht; die ihren physikalischen Eigenschaften nach als Wachs bezeichneten Substanzen sind bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung sehr häufig stark verschieden.



Obschon das Arzneibuch es nicht ausdrücklich sagt, ist es zweifellos, dass unter Cera flava, das von der Honigbiene, *Apis mellifica* L. erzeugte Wachs zu verstehen ist. Dasselbe ist ein Verdauungsprodukt der geschlechtslosen Arbeitsbienen, das sie auf den Wachshäuten ihrer vier letzten Bauchringe absccheiden und zum Aufbau der aus den bekannten Zellen bestehenden „Waben“ benutzen. Die Waben, die im „Stocke“ senkrecht stehen, werden an die Wand des Stockes mit dem harzartigen, in Weingeist löslichen „Vorwachs“ (propolis) befestigt. Im Herbst werden die Stöcke von den Bienenwirthen (Imker oder Zeidler) gezeidelt, indem man den grössten Theil der Waben herausnimmt. Nach Entfernung des Honigs (durch Auslaufenlassen, Auspressen oder Centrifugiren) werden die Waben in Wasser geschmolzen, wobei sich die Unreinigkeiten zu Boden setzen und das Wachs sich an der Oberfläche des Wassers sammelt. Bevor es in den Handel kommt, wird es gewöhnlich noch einmal umgeschmolzen.

Wachs wird in fast allen europäischen Ländern producirt und ausserdem von Amerika, Afrika und Ostindien eingeführt. Diese aussereuropäischen Wachssorten werden wohl meist von anderen Bienenarten geliefert, doch wurde *Apis mellifica* 1675 nach Nordamerika gebracht und hat sich dort sehr eingebürgert, ebenso ist sie in vielen Gegenden Brasiliens zu finden. Wir führen einige fremde Honigbienen an: *Apis fasciata* in Aegypten, *Apis unicolor* Latr. auf Isle de France und Madagascar (soll grünen Honig geben), *Apis pallida* in Südamerika und Westindien. Das Wachs kommt in dicken, runden Broten in den Handel, die ihre Form den zum Ausschmelzen des Wachses benutzten Schüsseln verdanken.

Vielfach deckt der Apotheker seinen Bedarf an Wachs aus der Umgegend seines Ortes, von wo ihm dasselbe von kleinen Imkern zugetragen wird. Wenn man bei solcher Art des Bezuges auch verhältnissmässig sicher vor Verfälschungen ist, so soll man doch nicht vergessen, dass auch in diesen Kreisen die Intelligenz reissende Fortschritte macht. Nie aber versäume man, ein gekauftes Brot durchzuschlagen, denn manches alte Hufeisen hat im Innern eines Wachsbrottes seinem Besitzer den letzten werthvollen Dienst geleistet.

**Beschreibung.** Das Bienenwachs ist, von der Nahrung des Insektes abhängig, von heller oder dunkler gelber Farbe. Ein besonders helles Wachs (Jungfernwachs) stammt von jungen Stöcken, es ist von schmutzig weisslich-gelber Farbe. Afrikanische und amerikanische Sorten sind oft braun, indische graubraun; sie lassen sich schwer bleichen. Der Geruch ist angenehm honigartig, der Geschmack ist schwach balsamisch, beim Kauen darf es nicht an den Zähnen haften (mit Harz verfälschtes klebt leicht an). In der Kälte ist es spröde, auf dem Bruch körnig, es nimmt dann leicht einen Kreidestrich an (was bei Talgzusatz nicht der Fall ist). Durch die Wärme der Hand erweicht es und wird knetbar. Löslich in Chloroform, Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff, vielen ätherischen und fetten Oelen. Weingeistfreier Aether löst nur die Hälfte des Gewichtes des Wachses auf, Benzol oder Petroleumbenzin lösen bei 15° höchstens 27% des Wachses, der Rückstand ist weisslich. Die Lösung in 20 Th. Benzin, gleichen Theilen Benzol und 90% Alkohol, und in Chloroform lässt nach dem Verdunsten krystallinische Struktur des Wachses erkennen. Nach Long entstehen, wenn man einen Tropfen einer Chloroformlösung des Wachses unter dem Deckgläschen verdunsten lässt, feine federartige Krystallnadeln, die sich zu hantelförmigen Aggregaten an einander legen. Ein Zusatz von 20% Paraffin zum Wachs scheint die Krystallbildung ganz zu verhindern, bei Gegenwart von Talg sind dessen charakteristische Krystalle zu erkennen. Das Wachs enthält immer Pollenkörner der Blüten, mit denen die Bienen in Berührung gekommen sind; es ist dieser Umstand wohl zu beachten, wenn es sich um Nachweis des Bienenwachses handelt.

**Chemische Zusammensetzung** Das Wachs ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen. Seine wesentlichen Bestandtheile sind: freie Cerotinsäure (sog. Cerin)  $C_{27}H_{54}O_2$ . Dieselbe bildet den in heissem Alkohol löslichen, beim Erkalten sich wieder ausscheidenden Antheil des Wachses. Ferner Palmitinsäure-Myricyläther (sog. Myricin)  $C_{16}H_{31} \cdot O_2 \cdot C_{30}H_{61}$ . Letzteres und Cerotinsäure sind im Wachs im Verhältniss 86:14 vorhanden. Neben Cerotinsäure findet sich Melissinsäure  $C_{30}H_{60}O_2$  oder  $C_{31}H_{62}O_2$ , ferner Cerylalkohol und ein zweiter

Alkohol, endlich geringe Mengen ungesättigter Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe, wie Heptacosan  $C_{27}H_{56}$  und Hentriacontan. Die Angaben über den Gehalt an Kohlenwasserstoffen schwanken von 5–6 Proc. (Schwalb) bis zu 12,9–13,9 Proc. (Buisine). Ausserdem Farbstoffe von nicht näher bekannter Zusammensetzung.

**Prüfung. 1) Bestimmung des Schmelzpunktes.** Das Arzneibuch schreibt einen Schmelzpunkt von 63–64° vor, bei welcher Temperatur das Wachs zu einer klaren u. s. w. Flüssigkeit schmilzt. Wir wollen hier gleich anführen, dass damit offenbar gesagt sein soll, dass bei der genannten Temperatur die Schmelzung vollendet sein soll und darauf aufmerksam machen, dass auch niedrigere Schmelzpunkte als die genannten beobachtet sind (62–62,5° Schädler, 61,5–62° Payen), wobei allerdings die angewandte Methode und die Art und Weise der Beobachtung, ob der Anfang oder die Beendigung des Schmelzprozesses als Norm genommen sind, zu berücksichtigen wäre.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bringt man in ein auf die Hälfte seiner Länge verjüngtes und am verjüngten Ende zugeschmolzenes Glasrohr 2–3 Tropfen des geschmolzenen Waxes, sammelt sie durch Neigen unmittelbar über der Verengungsstelle, wie bei *a* und lässt vollständig erkalten (Fig. 101). Man lässt sodann das Röhrchen mehrere Tage liegen, da die Fette und Wachsarten ihren normalen Schmelzpunkt erst nach längerer Zeit wieder erlangen, stellt dann das Röhrchen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, in welches man zugleich einen Thermometer eintaucht und erwärmt mit einer kleinen Flamme langsam, bis das Tröpfchen herabzufließen beginnt. („Anfangspunkt des Schmelzens.“) Der herabfliessende, noch trübe Tropfen nimmt dann die Form in *b* an. Man erwärmt dann weiter, bis er völlig durchsichtig ist und notirt diese Temperatur („Endpunkt des Schmelzens.“). Im Allgemeinen hat die Bestimmung wenig Werth. Hager fand bei einem Zusatz bis zu 13 Proc. Talg den Schmelzpunkt bei 63°.

**2) Bestimmung des spez. Gewichtes.** Das spez. Gewicht setzt das Arzneibuch auf 0,962–0,966 fest und giebt eine genaue Anweisung zu dem von Hager zuerst angegebenen Verfahren. Da es hierbei auf sehr genaues Einhalten der Vorschrift ankommt, so fügen wir derselben noch folgendes hinzu:

Es ist genau auf die Einhaltung der Temperatur von 15° zu achten, ferner darauf, dass alle Luftbläschen aus der Mischung des Weingeistes mit Wasser verschwunden sind. Es ist zu empfehlen, die einmal hergestellte, genau passende Mischung von Weingeist und Wasser in einem natürlich gut verschlossenen Gefässe für spätere Fälle aufzubewahren. Selbstverständlich hat man sich dann aber vor Wiederholung der Bestimmung zu überzeugen, dass die Mischung auch wirklich das richtige spez. Gewicht noch besitzt. Ferner ist die Herstellung eines Wachsstückchens nothwendig, das in seinem Innern keinerlei Luftbläschen enthält. Hager giebt zur Herstellung der am besten zu verwendenden „Wachsperven“ folgende Vorschrift: Am Rand einer nicht zu grossen Weingeistflamme erhitzt man ein grösseres Stück Wachs bis zum Abschmelzen eines Tropfens. Man lässt denselben in ein flaches, mit Weingeist gefülltes Schälchen fallen, nähert aber das Wachsstück dem Niveau des Weingeistes soviel wie möglich, weil ein Herabfallen aus grösserer Höhe ein Einschliessen von Luft in die Perle mit sich führen könnte. Bevor man die Bestimmung ausführt, lässt man die Perlen 24 Stunden liegen, da frisch geschmolzenes und wieder erstarrtes Wachs ein zu grosses Volumen hat. Diese Bestimmung des spez. Gewichtes ist sehr wichtig, da die meisten Verfälschungen dasselbe merkbar beeinflussen; die vorliegenden Angaben in der Litteratur weichen von denen des Arzneibuches nur unerheblich ab, die niedrigste Angabe ist 0,956 (Röttger), die höchste 0,975 (Hager). Dagegen fand Hager, dass ein Gemisch aus gleichen Theilen Wachs und Paraffin 0,916–0,919, gleiche Theile Wachs und Harz 0,973–0,976, 2 Th. Wachs und 1 Th. Ceresin 0,942 bis 0,913 ergeben. (Die Ph. G. ed. II hatte 0,955–0,967.)

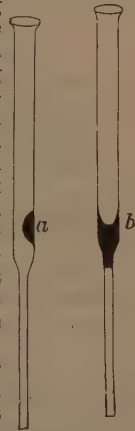


Fig. 101.

**3) Kalter Alkohol löst fast nichts aus dem Wachs, kochender dagegen die gesamte Cerotinsäure und etwas Myricin. Der Rückstand, der grösste Theil des Myricins, ist im Verhältniss 1:10 in erwärmtem Chloroform völlig löslich. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung scheidet sich die Cerotinsäure wieder**

so vollständig in feinen Nadeln ab, dass Wasser in dem alkoholischen Filtrate nur ein schwaches Opalisiren hervorruft. Diese Probe hält nur ein völlig reines Bienenwachs aus.

4) Der letzten, vom Arzneibuch vorgeschriebenen Probe (Kochen mit Natriumkarbonat) ist bezüglich der Fassung nichts hinzuzufügen. Sie hat die Nachweisung von Stearinsäure, Pflanzenwachs und Talg zum Zweck, entbehrt aber der absoluten Zuverlässigkeit.

Ausser den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Proben seien noch folgende angeführt:

Am meisten ausschlaggebend für die Beurtheilung der Reinheit eines Waxes (gelb oder weiss) ist die Bestimmung der Säurezahl, Esterzahl und Verhältnisszahl nach Köttstorffer-Hübl.

Man löst 3—4 g Wachs in 25 ccm Alkohol von 95 Proc., titirt unter Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{2}$  normaler alkoholischer Kalilauge und erfährt die für die Sättigung der freien Säuren nothwendige Menge Kalihydrat. Alsdann giebt man weitere 20 ccm der nämlichen Lauge hinzu, verseift unter Erwärmen und titirt den Ueberschuss von Kalihydrat mit  $\frac{1}{2}$  normaler Salzsäure zurück. Die zuletzt verbrauchten ccm Kalilauge dienen zur Zersetzung (Verseifung) der vorhandenen Ester.

Die für 1 g Wachs zur Sättigung der freien Säure verbrauchten Milligramme KOH nennt man die Säurezahl, die zur Zerlegung der Ester in 1 g Wachs verbrauchten Milligramme KOH sind die Esterzahl (Säurezahl + Esterzahl = Verseifungszahl). Für reines Wachs wurden bisher gefunden:

Säurezahl 19—21, Esterzahl 73—76.

Wichtig ist für die Beurtheilung des Waxes noch die Berechnung des Verhältnisses der Säurezahl zur Esterzahl, die sog. Verhältnisszahl, z. B.

$$19-21 : 73-76 = 1 : x.$$

Dieses Verhältniss schwankt bei reinem Wachs zwischen 1 : 3,6 und 1 : 3,8.

Wie die nachstehende Tabelle zeigt, ändert ein Zusatz der in Frage kommenden Verfälschungsmittel mindestens eine dieser Daten, meist alle zusammen.

	Säurezahl	Esterzahl	Verhältnisszahl	Verseifungszahl
Gelbes Bienenwachs . . . . .	20	75	3,75	95
Japanwachs . . . . .	20	200	10	220
Carnaubawachs . . . . .	4	75	18,75	79
Paraffin, Ceresin . . . . .	0	0	0	0
Fichtenharz . . . . .	110	1,6	0,015	111,6
Talg . . . . .	4	176	44	180
Stearinsäure . . . . .	195	0	0	195

Zum Nachweis von Fichtenharz ist die von Donath angegebene Prüfung in der Modifikation von E. Schmidt zu empfehlen, welche auf der Bildung von Nitroderivaten aus dem Harz beruht.

5 g Wachs werden in einem Kolben mit der 4—5fachen Menge roher Salpetersäure (von 1,32—1,33 spez. Gewicht) zum Sieden erhitzt und eine Minute darin erhalten. Dann fügt man ein gleiches Volumen kaltes Wasser und unter Umschütteln soviel Ammoniakflüssigkeit hinzu, dass die Flüssigkeit danach riecht. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird in ein cylindrisches Glasgefäss abgossen. Bei reinem Wachs ist sie nur gelb gefärbt, bei Harzgehalt mehr oder weniger rothbraun. (Zeigt noch 1 Proc. Harz an.)

**Verfälschungen.** Wie aus den vorstehend aufgeführten Proben hervorgeht, ist das Bienenwachs vielen Verfälschungen ausgesetzt; wir nennen als solche: gereinigtes Ozokerit oder Mineralwachs, ein natürliches Paraffin (s. d.), das in den Karpathen bei Wieliczka und Bochnia gewonnen wird. Paraffin s. besonderen Artikel. Japanisches Wachs oder Talg kommt in Japan als Ueberzug der Früchte von *Rhus succedanea*



L. u. a. Arten vor, gelangt in Form kleiner Scheiben oder Tafeln in den Handel, die von blassgelber Farbe sind; es besteht aus Palmitin, freier Palmitinsäure, Stearin und Arachin. Unterscheidet sich von den eigentlichen Wachsarten durch seine Fähigkeit, über 10 Proc. Glycerin zu liefern. Chinesisches Wachs entsteht als Ueberzug auf dem auf *Fraxinus Chinensis* Roxb. lebenden *Coccus ceriferus* Westw., mehr dem Wabrath ähnlich, besteht hauptsächlich aus Cerotinsäure-Ceryläther. Kommt selten nach Europa. Carnaubawachs scheidet sich auf den Blättern der Wachspalme, *Copernicia cerifera* Mart. ab, besteht aus Cerotinsäure-Ceryläther, freier Cerotinsäure und Myricylalkohol. Fichtenharz, Resina Pini. Hammeltalg s. die bezüglichen Artikel. Ocker, Schwerspath und andere mineralische Verfälschungen, ferner Erbsenmehl, werden beim Schmelzen des Wachses erkannt.

**Aufbewahrung.** Gewisse Vorsichtsmassregeln, die sich beim Ankauf des Wachses empfehlen, sind oben schon angeführt. Beim Aufbewahren, was auf der Materialkammer in hölzernen Kästen geschieht, verliert das Wachs 4 bis 8 Proc. an Gewicht, was man bei der Kalkulation des Preises zu berücksichtigen hat.

**Anwendung.** Das Wachs findet, wie die Fette, bisweilen als einhüllendes, reizmilderndes Mittel Verwendung in Form von Emulsionen (wozu man als das bessere, gelbes Wachs verwendet, welches gleichfalls eine weisse Emulsion liefert). Ferner bildet es einen Bestandtheil vieler Pflaster und Salben. Zu technischen Zwecken wird es vielfach benutzt; sehr bedeutend ist sein Verbrauch zu Wachskerzen für den katholischen Gottesdienst. Da hier ausdrücklich Bienenwachs vorgeschrieben ist, kann der Apotheker leicht in die Lage kommen, nach dieser Richtung zu Untersuchungen in Anspruch genommen zu werden.

Wachsemulsionen stellt man nach folgender Vorschrift her: Rp. Cerae flavae 10,0, Gummi arab. q. s. Aq. destill. 100,0, Sir. flor. Aurant. 20,0. M f. emulsio. Man erwärmt 10,0 Wachs und 10,0 Gummi in einem Mörser bis zum Schmelzen des Wachses. Dann reibt man Gummi und Wachs zusammen und setzt auf einmal 15,0–16,0 g kochendes Wasser unter Fortsetzung des Agitirens hinzu. Man agitirt, bis das Ganze auf 35–40° abgekühlt ist, und setzt dann das übrige Wasser in kleinen Portionen zu.

## Cereoli.

### Wundstäbchen. Heilstäbchen. Bacilli medicinales. Bougies.

Zur Einführung in Kanäle des Leibes bestimmte, auf verschiedenen Wegen hergestellte, meist nach dem einen Ende hin verjüngte, selten starre, in der Regel biegsame oder elastische runde Stäbchen, welche bald in ihrer ganzen Masse, bald nur in deren äusserer Schicht Arzneimittel eingebettet enthalten oder mit solchen überzogen sind.

Antrophore sind Wundstäbchen, welche in ihrem Innern der Länge nach von einem federnden Drahtgewinde durchzogen sind.

Der Name „Cereoli“ stammt von „cera = Wachs“ und wurde für wachstockartige Präparate<sup>1)</sup> benutzt, die insbesondere zur Einführung in die Harnröhre bestimmt waren. Die französische Bezeichnung ist „Bougies“.

Sie wurden ursprünglich in der Weise hergestellt, dass man Leinwandstreifen von 30 cm Länge und 4–5 cm Breite in ein geschmolzenes Gemisch von 100 Th Wachs und 10 Th. Olivenöl tauchte, diese Streifen zu festen

<sup>1)</sup> Kobert führt in seinem „Kompendium der Arzneiverordnungslehre“ „cereoli“ als Synonym für candelae fumales auf.

Cylindern von der Stärke eines Gänsekieles zusammenrollte und alsdann durch Rollen mit dem Pflasterrollbrett glättete.

Aehnlich wurden Darmsaiten, ferner auch Dochtfäden mit der gleichen Wachs-Oelmischung überzogen und gleichfalls zum Einführen in die Harnröhre verwendet. An Stelle der Wachs-Oelmischung benutzte man auch Mischungen von Wachs mit Bleiessig. Diese Formen sind heute vollständig veraltet.

Das Arzneibuch hat diese Arzneiform wieder ausgegraben und umfasst als „cereoli“ alle die zur Einführung in Körperhöhlungen, insbesondere aber in die Harnröhre, bestimmten Arzneistäbchen. Der deutsche Name „Wundstäbchen“ ist nicht ganz zutreffend, weil der Arzt unter Umständen auch die Absicht verfolgen kann, einen Arzneistoff von der nicht wunden Schleimhaut resorbieren zu lassen. Als zweckmässiger ist der Name „Heilstäbchen“ vorgeschlagen worden.

Die Grundmasse aller sogen. Bougies besteht entweder aus Kakaoöl oder Gelatine oder arabischem Gummi.

**A. Bougies aus Kakaoöl.** Man stösst feingeriebenes Kakaoöl mit  $\frac{1}{20}$  bis  $\frac{1}{10}$  Th. Lanolin zu einer plastischen Masse an, arbeitet die medikamentöse Substanz lege artis darunter und rollt die Masse mit Hilfe von etwas Talcum oder Lycopodium auf einer Marmorplatte oder auf Wachspapier zu Stängelchen von der geforderten Länge und Dicke aus. Bisweilen empfiehlt es sich auch, die Masse in Glasröhren oder Metallformen auszugießen und die Stängelchen nach dem Erstarren durch Ausstossen zu gewinnen. Im ersteren Falle empfiehlt es sich, das Ausstossen der Stangen durch kurzes Durchziehen der Glasröhren durch eine Flamme zu erleichtern. Die durchschnittliche Länge dieser Stäbchen beträgt etwa 10–12 cm.

Im Grossbetriebe presst man die Stängelchen auch mit Hilfe von Pflasterpressmaschinen aus und verwendet alsdann Kakaoöl ohne Zusatz von Lanolin.

Kakaoöl als Grundmasse lässt sich nahezu für alle Arzneisubstanzen anwenden.

**B. Bougies aus Gelatine.** Sie werden in der Weise hergestellt, dass man 2 Th. feingeschnittene Gelatine mit 1 Th. Wasser erweicht, sodann bis zur Auflösung erwärmt und 4 Th. Glycerin hinzufügt. Nachdem nun noch die Arzneistoffe hinzugesetzt worden sind, giesst man die Masse in erwärmte Metallformen aus. Nach dem Erkalten nimmt man die Stäbchen heraus und lässt sie an einem warmen Orte etwas übertrocknen.

Die Pharm. italica giebt folgende Vorschrift: Man löst 6 Th. Hausenblase in 20 Th. Wasser, fügt 3 Th. Glycerin hinzu, dampft bis auf 23 Th. ein und setzt die Arzneisubstanz hinzu.

Nicht geeignet zum Zusammenmischen mit dieser Grundsubstanz sind Arzneistoffe, welche Gerbsäure und Metallsalze, die mit Leim Fällungen geben (Silber-, Quecksilber-, Thonerdesalze) in grösseren Mengen enthalten. Die durchschnittliche Länge dieser Stäbchen beträgt etwa 10 cm.

**C. Bougies mit arabischem Gummi.** Man stellt sie dar, indem man feingepulvertes arabisches Gummi und das Arzneimittel (event. unter Zusatz von etwas Zuckerpulver) mit einer Mischung aus gleichen Theilen Gummischleim und Glycerin zu einer plastischen Masse anstösst, welche in dünne Stangen ausgerollt wird. Als Beispiele geben wir nachfolgende Vorschriften:

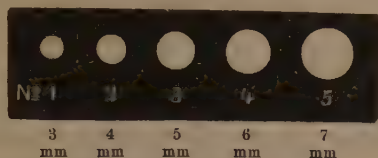
Rp. Jodoformii 10 g  
Gummi arabici 5 g  
Glycerini  
Mucilag. Gummi arab.  $\widehat{aa}$  q. s.  
ut fiant cereoli No. 20.

Rp. Bismuti subnitrici 1 g  
Gummi arabici 3 g  
Saachari albi 1 g  
Glycerini  
Mucilag. Gummi arab.  $\widehat{aa}$  q. s.  
ut fiant cereoli No. 10.

Sämmtliche sub A bis C aufgeführten Bougies müssen bei Körpertemperatur schmelzbar bez. in den Sekreten der Schleimhäute löslich sein. Die unter

B und C zusammengefasst sollen ausserdem auch elastisch sein. Die durchschnittliche Länge dieser Stäbchen beträgt 10–15 cm.

Die gebräuchlichsten Stärken werden durch folgende Nummern angegeben:



Anthrophore sind 1886 von Stephan konstruirte Bougies. Ihr Kern ist eine Metallspirale aus Kupferdraht oder vernickeltem Kupferdraht. Diese ist durch mehrfaches Eintauchen in die betr. flüssigwarme Masse mit einer Gelatinemasse überzogen, welche die Arzneisubstanz entweder suspendirt oder gelöst enthält.

Neuerdings werden auch Anthrophore hergestellt, deren Metallspirale mit einer Kautschukmasse überzogen ist. Die dünneren Sorten werden in der Länge von 22 cm, die dickeren in derjenigen von 10 cm hergestellt.

Anthrophore dienen zur Einführung von Arzneisubstanzen in sonst schwer zugängliche Körperhöhlen, z. B. in die Harnröhre und in die Nase.

Urethral-Anthrophore sind 14–22 cm lang.

Prostata-Anthrophore sind von gleicher Länge, enthalten die arzneiliche Substanz nur im vorderen  $\frac{1}{4}$  Theil ihrer Länge, der übrige Theil dieser Anthrophore besitzt lediglich einen Gelatine-Ueberzug.

Uterin-Anthrophore sind 8–12 cm lang.

Nasal-Anthrophore, zum Einführen in die Nase bestimmt.

## Cerussa.

**Bleiweiss. Bleisubkarbonat. Plumbihydriumkarbonat. Plumbum carbonicum s. hydricarbonicum. Souscarbonate de plomb. Céruse blanche. Blanc de plomb. Subcarbonate of lead. Cerusse. White lead.**

Weisses, schweres, stark abfärbendes Pulver oder leicht zerreibliche Stücke, in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure unter Aufbrausen löslich. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz und durch verdünnte Schwefelsäure weiss gefällt.

Wird 1 g Bleiweiss in 2 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 4 ccm Wasser gelöst, so darf höchstens 0,01 g Rückstand hinterbleiben. Der in dieser Lösung durch Natronlauge entstehende Niederschlag muss sich im Ueberschusse der letzteren lösen. Wird zu dieser alkalischen Lösung 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, so entsteht an der Einfallsstelle eine weisse Trübung, die beim Umschütteln verschwinden muss. Wird die alkalische Lösung mit<sup>1)</sup> Schwefelsäure gefällt und

<sup>1)</sup> Man ergänze hier „verdünnter“.



hierauf abfiltrirt, so darf das Filtrat durch Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden.

100 Theile Bleiweiss müssen beim Glühen mindestens 85 Theile Bleioxyd hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Die alten Griechen und Griechinnen bedienten sich des Bleiweisses als Schminke. Sie nannten es *πυρίδιον* oder *πυρίδος*, die Römer *cerussa*, Schminke. Die von Rhodos kommende *cerussa* galt als die beste.

**Nomenklatur.** Unter dem Namen Bleiweiss versteht man im Allgemeinen die aus basischem Bleikarbonat bestehende weisse Anstrichfarbe. Die in der Grosstechnik erzeugten und in den Handel gebrachten Bleiweissorten, denen man allerdings die Formel  $x\text{PbCO}_3 + y\text{Pb(OH)}_2$  geben kann, besitzen eine konstante Zusammensetzung nicht, d. h. das Verhältniss des in ihnen enthaltenen Bleikarbonates zum Bleihydroxyd ist ein schwankendes.

Das Arzneibuch hat als Cerussa das der Formel  $2[\text{PbCO}_3] + \text{Pb(OH)}_2$  entsprechende basische Bleikarbonat aufgenommen. Ausser diesem existiren noch basischere Bleikarbonate, z. B.  $3[\text{PbCO}_3] + 2[\text{Pb(OH)}_2]$ . Neutrales Bleikarbonat  $\text{PbCO}_3$  kommt in der Natur vor als Weissbleierz, Cerussit, Plumbocalcit. Künstlich kann es erhalten werden durch Fällen einer Bleinitratlösung mit Ammoniumkarbonat in der Kälte.

Von den **Handelssorten** des Bleiweisses ist nur das sog. Cerussa-Oxyd (*Cerussa alba oxydata* oder *pura*) oder die Sorte 00 für den pharmaceutischen Bedarf verwendbar. Kremser-Weiss ist reines Bleiweiss, mit Leimwasser in Tafeln geformt, Perlweiss besteht aus Bleiweiss und Leimwasser und wird nur noch mit Indigo schwach gebläut. Diese Sorten finden lediglich zu Farb-anstrichen Verwendung, zu welchen man übrigens auch mit Baryumsulfat und Kreide versetztes Bleiweiss benutzt.

Die **Darstellung** des Bleiweisses erfolgt fabrikmässig nach mehreren Methoden, welche zum Theil sehr von einander abweichende Produkte ergeben.

a) Das holländische Verfahren. Bleiplatten von 40 cm Länge, 10 cm Breite und 1—2 cm Dicke werden spiralig zusammengerollt, auf Zapfen in irdene Töpfe gestellt, an deren Boden sich Essig befindet. Diese Töpfe werden, lose mit einem Deckel bedeckt, in Reihen neben- und übereinander in „Loogen“ angeordnet und mit Pferdemist oder ausgelaugter Gerberlohe umgeben. Die Essigsäure verdampft allmählich und wirkt in Gemeinschaft mit dem Luftsauerstoff auf das Blei unter Bildung von basischem Bleiacetat ein, welches durch die in dem faulenden Dünger oder der Lohe entwickelte Kohlensäure in basisches Bleikarbonat unter Freiwerden von Essigsäure umgewandelt wird. Die freiwerdende Essigsäure wirkt wieder auf Blei ein u. s. w. Nach mehreren Wochen sind die Bleiplatten mit einer dicken Kruste von Bleiweiss (Bleikalk) bedeckt, oft ganz in Bleiweiss umgewandelt. Man klopft das gebildete Bleiweiss mit der Hand ab, oder quetscht es — um die Arbeiter dem Einathmen von Bleiweissstaub nicht auszusetzen — zwischen kanellirten Walzen aus Holz oder Bronze ab.

b) Das deutsche Verfahren. In geräumigen, geheizten Kammern werden winkelig gebogene Bleiplatten etagenartig auf Latten so aufgehängt, dass sie sich nicht berühren. Den Boden der Kammer bildet eine mit durchlöcherter Deckel versehene Kufe, in welcher sich Essig befindet. Zugleich wird Kohlensäure, welche durch Verbrennen von Kohle oder Koks, oder durch Gährung entstanden, mit Luft gemengt in die Kammer geleitet.

Holländisches sowohl wie deutsches Bleiweiss werden alsdann in Schlämmtrommeln abgeschlämmt. Die Bleistückchen bleiben zurück, Bleiacetat wird gelöst. Der feine Brei wird geschlämmt, die feinsten Antheile nur ausgewaschen, die körnigen Antheile werden auf Nassmühlen aufs feinste gemahlen.

c) Das französische (nasse) Verfahren. Bleiglätte wird in Essigsäure zu basischem Bleiacetat gelöst und in die klare Lösung Kohlensäure eingeleitet. Neutrales Bleiacetat bleibt in Lösung und basisches Bleikarbonat fällt aus. In der abgezogenen Bleiacetatlösung wird wieder Bleiglätte gelöst u. s. w.

d) Das englische Verfahren. Ueber eine Schicht von reiner, mit 1procentiger Bleiacetatlösung befeuchteter Bleiglätte wird unter öfterem Durcharbeiten Kohlensäure geleitet, welche leicht absorbiert wird. Auch hier bildet sich zunächst basisches Bleiacetat, welches durch die Kohlensäure in basisches Bleikarbonat und Bleiacetat gespalten wird.

Die holländische und die deutsche Methode geben Bleiweiss von vorzüglicher Deckfähigkeit; die nach der französischen und englischen Methode gewonnenen Bleiweisse stehen den nach den ersten Methoden producirten an Deckfähigkeit erheblich nach.

**Eigenschaften.** Gutes Bleiweiss ist reinweiss, in Wasser unlöslich, aber unter Aufbrausen löslich in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure, auch löslich in Aetzkali- und Aetznatronlösung. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zersetzen es unter Bildung von Schwefelblei. Schwach geglüht verliert es Kohlensäure und Wasser und geht in Bleioxyd über, von welchem es mindestens 85 Proc. hinterlassen muss. An der Luft längere Zeit geglüht, nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Mennige (Pariserroth). Spez. Gewicht 5,5—6,4. Das spezifisch schwerere Subkarbonat ist auch das basischere. Wie alle anderen Bleipräparate ist auch das Bleiweiss giftig; selbst das Einathmen des Bleiweissstaubes kann gefährliche Folgen haben.

Das Bleiweiss ist, wie oben erwähnt wurde, eine Verbindung von Bleikarbonat mit Bleihydroxyd, welche jedoch etwas Bleiacetat zu enthalten pflegt. Der Bleiacetatsgehalt beträgt kaum 3 Proc., der Gehalt an Hydratwasser 1 bis 3 Proc., an Kohlensäure 10—12 Proc. Von den Materialien, aus denen das Bleiweiss hergestellt wird, enthält es Spuren Bleichlorid, Bleisulfat, Schwefelblei, bisweilen auch metallisches Blei. Das französische Bleiweiss enthält mehr kohlen-saures Blei und ist krystallinisch.

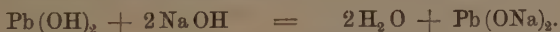
**Prüfung.** Die Identität des Bleiweisses wird dadurch erwiesen, dass es in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure unter Aufbrausen (von Kohlensäure) löslich ist und dass diese Lösungen durch Schwefelwasserstoff schwarz ( $PbS$ ) und durch verdünnte Schwefelsäure weiss ( $PbSO_4$ ) gefällt werden. Von Verunreinigungen lässt das Arzneibuch prüfen auf Sand, Baryumsulfat, Baryumkarbonat, auf Eisen, Kupfer.

Wird 1 g Bleiweiss in 2 ccm Salpetersäure unter Zusatz von 4 ccm Wasser gelöst, so darf höchstens 0,01 g Rückstand hinterbleiben. Die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes, welcher aus Bleisulfat, Sand, Baryumsulfat, Calciumsulfat bestehen kann, ist auf gewogenem Filter auszuführen, ein verbleibender Rückstand ist vor dem Trocknen und Wägen sorgfältig mit Wasser zu waschen.

Wird die resultirende Lösung mit Natronlauge versetzt, so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag von Bleihydroxyd  $Pb(OH)_2$ :



welcher sich in überschüssiger Natronlauge unter Bildung von Bleioxydnatrium  $Pb(ONa)_2$  völlig wieder auflösen muss:

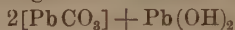


Eine in Natronlauge nicht lösliche Trübung würde auf Verunreinigung durch Baryum-, Strontium- oder Calciumsalze hinweisen.

Wird zu der Natronlauge im grossen Ueberschusse enthaltenden Lösung ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, so bildet sich an der Einfallsstelle eine weisse Trübung von Bleisulfat, welche aber beim Umschütteln wieder verschwindet, weil Bleisulfat in Natronlauge leicht löslich ist. Wären in der alkalischen Lösung Barytverbindungen (in Form von Baryumhydroxyd  $Ba(OH)_2$ ) zugegen, so würde sich durch den Zusatz des einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure eine bleibende Trübung von Baryumsulfat bilden, weil dieses in Natronlauge unlöslich ist.

Wird die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure deutlich angesäuert und nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirt, so darf das Filtrat durch Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden. Durch den Zusatz einer genügenden Menge von verdünnter Schwefelsäure wird alles Blei als Bleisulfat ausgefällt. Ein nunmehr im Filtrate durch Kaliumferrocyanidlösung entstehender weisser Niederschlag würde auf Zink, eine rothe Färbung auf Kupfer hinweisen, eine sofort eintretende Blaufärbung könnte trotz der Behandlung mit Alkalien auch noch Eisen anzeigen; doch muss man die Ueberzeugung haben, dass die benutzten Reagentien eisenfrei sind.

1 g Bleiweiss, im Porzellantiegel etwa 10 Minuten bei schwacher Rothgluth erhitzt, muss mindestens 85 Proc. Bleioxyd hinterlassen. Dies würde ein Beweis dafür sein, dass das vorliegende Bleiweiss ungefähr der Formel



entspricht, nach welcher sich 86,2 Proc. Bleioxyd berechnen. Die meisten Verunreinigungen erhöhen den Glührückstand.

**Aufbewahrung.** Das Bleiweiss wird vorsichtig neben anderen metallischen Giften, vor Schwefelwasserstoff geschützt, aufbewahrt. Das Pulvern geschieht unter Reiben im bedeckten Mörser und das Sieben im bedeckten Siebe. Der Arbeiter bindet sich vor Mund und Nase ein feuchtes Tuch. Wenn es angeht, nimmt man diese Operation im Freien vor. Mörser und Sieb müssen hierauf mit viel Wasser gewaschen, und geschah die Pulverung in der Stosskammer, so muss auch diese sorgfältig gereinigt werden.

**Anwendung.** Früher wurde Bleiweiss sehr viel als austrocknendes Mittel gebraucht. Gegenwärtig benutzt man es zu dem gleichen Zwecke, aber sehr selten, entweder rein oder mit Talcum vermischt in Form von Pudern oder mit Leinöl zu Pasten angerieben, auch in Form der Bleiweissalbe.

Die Verwendung von Bleiweiss zu kosmetischen Zwecken ist gesetzlich untersagt. Wenn Bleiweiss als Eisenstreupulver für kleine Kinder verlangt werden sollte, so gebe man an seiner Stelle Bolus alba ab.

## Cetaceum.

Walrat. *Spermaceti.* *Album Ceti.* *Ambra alba.* *Succinum marinum.* *Blanc de baleine.*  
Cétine.

Der gereinigte, feste Antheil des Inhaltes besonderer Höhlen im Körper der Potwale, vorzüglich des *Physeter macrocephalus*. Grossblättrige, glänzende, leicht zerreibliche Krystallmasse von durchschnittlich 0,943 spez. Gewicht, zwischen 45 und 50° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit von schwachem, nicht ranzigem Geruche schmelzend.

Aus der Auflösung in siedendem Weingeiste, wozu ungefähr 50 Th. des letzteren erforderlich sind, krystallisirt Walrat bei 15° allmählich wieder heraus; die davon abgegossene Flüssigkeit darf durch gleichviel Wasser nicht stark gefällt werden; auch darf sie Lackmuspapier nicht verändern.

Kocht man 1 g Walrat mit 1 g geglühtem Natriumkarbonat und 50 ccm Weingeist, so darf in dem Filtrate nach dem Ansäuern mit Essigsäure nur eine Trübung, aber kein Niederschlag entstehen.



**Geschichtliches.** Im Altertum und im Mittelalter hielt man den Walrat für den Samen des Walfisches (Walsame, Sperma Ceti) und glaubte, dass er auf dem Meere schwimmend gefunden werde. Schurtz kennt im 17. Jahrhundert die Gewinnung durch Auskrystallisirenlassen des erkalteten Fettes und führt an, dass man es aus dem Gehirn der Walfische bereiten könne.

**Vorkommen und Gewinnung.** Der Walrat wird von verschiedenen Fische-säugethieren der Gattungen Catodon und Physeter, besonders aber *Catodon (Physeter) macrocephalus* Gray, Pottfisch, Potwal (Sperm-wale der Engländer) geliefert. Diese Thiere haben den Walrat in zwei besonderen, 1–2 m hohen Behältern, die in einer grossen muldenförmigen Aushöhlung der Schnauze und der oberen Fläche des Schädels unter der äusseren Kopfhaut und unter einer dicken Speckschicht liegen und von dicken Sehnausbreitungen umgeben sind. Ein anderer mit Walrat gefüllter Behälter zieht sich vom Kopf nach dem Schwanz, sich allmählich verengernd. Der Inhalt dieser Höhlen und Behälter besteht aus einer gelblichen, flüssigen Masse, die an der Luft sich in einen flüssigen Bestandtheil, das Walrat- oder Spermacetöl, und in einen festen, den Walrat, der ungefähr  $\frac{1}{4}$  der Masse beträgt, scheidet. Ein einziger Potwal liefert 5000 kg Walrat. Man befreit den Walrat vom Oel zunächst durch Koliren, dann durch Auspressen in hydraulischen Pressen, kocht ihn in Wasser zur Befreiung von anderen Unreinigkeiten und endlich in schwacher Potaschelauge zur Verseifung der letzten Spur Walratöl. Darauf schmilzt man ihn in einem Kübel durch Dampf und lässt schliesslich in Zinnpfannen langsam erkalten. Er wird hauptsächlich in New-York gewonnen und kommt in Kisten verpackt in den Handel.

**Beschreibung.** Walrat bildet eine schneeweisse, halbdurchscheinende, perl-mutterglänzende, ein wenig fettig anzufühlende, grossblättrig-krystallinische, zerbrechliche Masse von mildem, etwas fadem Geschmack und sehr schwachem, eigenthümlichem, nicht ranzigem Geruche. Spez. Gewicht 0,940–0,950 bis 0,960 (Dieterich), Schmelzpunkt 43,5–44,1 (Rüdorff), 45,0 (Barfoed), Erstarrungspunkt 43,4–44,2 (Rüdorff), Verseifungszahl 108,1. Brennt angezündet mit hellleuchtender, geruchloser Flamme. Macht auf Papier in geschmolzenem Zustande einen Fettfleck. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in heissem Weingeist, wenig löslich in Benzin und Petroläther. Aus seinen Lösungen krystallisirt er leicht. — Nach längerem Liegen an der Luft nimmt er gelbliche Färbung, ranzigen Geruch und saure Reaktion an. (Durch Waschen des geschmolzenen Walrats mit verdünnter Lauge kann ihm der Geruch und die saure Reaktion wieder genommen werden.)

Der **chemischen Zusammensetzung** und seinen Eigenschaften nach steht der Walrat den Fetten nahe und noch näher den Wachsarten. Der Hauptsache nach nämlich besteht er aus ätherartigen Verbindungen von Fettsäuren mit höheren Alkoholen, und in dem Walrat des Handels sind nur sehr geringe Mengen Glycerinfette enthalten. Der Hauptbestandtheil ist das sog. Cetin d. i. = Palmitinsäure-Cetyläther  $C_{15}H_{31} \cdot CO_2 \cdot C_{16}H_{33}$ . Ausser diesem sind im Walrat noch enthalten Aether der Laurinsäure, Stearinsäure und Myristinsäure mit anderen höheren Alkoholen, auch mit Glycerin, welche als Aethyl, Methal und Lethal bezeichnet werden, aber kaum einheitliche Körper sein dürften.

Durch Umkrystallisiren des Walrats aus Alkohol erhält man das Cetin rein (Schmelzpunkt 53,5). Dasselbe siedet im Vacuum unzersetzt; beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zerfällt es in Palmitinsäure und einen Ceten genannten Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{32}$  der Aethylenreihe.  $C_{32}H_{64}O_2 = C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{32}$ .

Durch alkoholisches Kali wird das Cetin (der Walrat) leicht verseift. Es entsteht palmitinsaures Kalium und Cetylalkohol.

Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt der Cetylalkohol aus.

**Verfälschungen** sind wenig wahrscheinlich, da dieselben z. B. Stearin, Paraffin, Ceresin u. s. w. das grossblättrige Gefüge in ein kleinblättriges oder körniges umwandeln. Doch schreibt das Arzneibuch einige Proben vor:

Bei der Lösung in Alkohol ist zu beachten, dass Walrat in kaltem 90 Proc. Alkohol ganz unlöslich, dagegen in 98 Proc. Alkohol etwas löslich ist.

Die zweite Probe, Kochen mit Natriumkarbonat u. s. w., dient zur Nachweisung einer Verfälschung mit Stearinsäure, welche in ihrer alkoholischen Lösung durch das trockne Natriumkarbonat in Natriumstearinat (d. i. Stearinnatronseife) verwandelt werden würde. Diese Seife ist in heissem Alkohol löslich und wird durch Essigsäure unter Abscheidung von Fettsäuren zerlegt. Dagegen wird der Walrat durch Natriumkarbonat nicht oder nur in Spuren verseift. Nach einer anderen Vorschrift schmilzt man Walrat in einer Porzellanschale, fügt Liq. Ammon. caust. hinzu, rührt einige Augenblicke um und lässt erkalten. Die Stearinsäure bildet hierbei Ammonseife. Nach dem Erkalten hebt man den Walrat ab, zersetzt die Seife mit Salzsäure und bestimmt die Stearinsäure. Das Analoge mit der Vorschrift des Arzneibuchs springt in die Augen. — Für den Praktiker bieten die äusseren Merkmale des Walrats ausreichende Gewähr für seine Reinheit.

**Anwendung.** Früher und als Volksmittel noch jetzt benutzte man den Walrat gegen Husten, Lungenleiden, Durchfälle u. a. m. Jetzt ist er noch ein Bestandtheil von Salben, Ceraten und kosmetischen Mitteln. Technisch fand er früher sehr ausgedehnte Verwendung in der Kerzenfabrikation, jetzt benutzt man ihn als Appreturmittel. Er ist ein Bestandtheil vieler Stärkeglanzsorten. Die jährliche Produktion beträgt etwa  $6\frac{1}{2}$  Millionen Kilo.

Spermazet-Kerzen dienen auch heute noch als Flammenmaass (Normal-Kerze) bei der photometrischen Untersuchung des Leuchtgases.

## Charta nitrata.

**Salpeterpapier.** Charta nitrata. Charta nitrosa. Charta Potassii Nitratis. Papier nitré. Nitrate of Potassium Paper.

Weisses Filtrirpapier wird mit einer Auflösung von 1 Theile Kaliumnitrat in 5 Theilen Wasser getränkt und darauf getrocknet.

**Geschichtliches.** In Frankreich wurde das Salpeterpapier als Antiasthmaticum zuerst in den Arzneischatz eingeführt, zunächst allerdings in der Form eines Geheimmittels.

**Darstellung.** Da das Präparat zu antiasthmatischen Zwecken gebraucht wird, so ist es nothwendig, einen möglichst chlorfreien Kalisalpeter zu verwenden. Man löst denselben unter Erwärmen in der vorgeschriebenen Menge Wasser auf, giesst die noch warme Lösung am besten in eine geeignete flache Blechkapsel, welche etwas breiter sein muss, als das anzuwendende Fliesspapier (letzteres wählt man am besten von mittlerer Stärke), fasst nun den zugeschnittenen Bogen mit beiden Händen an den Zipfeln an und zieht ihn einmal durch die Flüssigkeit hindurch, um ihn sodann ohne Verzug über dünnen Schnüren aufzuhängen und zunächst an der Luft zu trocknen.

Das lufttrockne Papier wird noch einmal, im Trockenschränke auf Horden ausgebreitet, sorgfältig nachgetrocknet.

**Aufbewahrung.** Das Papier muss, um seinen Zweck zu erfüllen, möglichst trocken sein und wird deshalb am besten, in Wachspapier eingeschlagen, in einem Blechkonvolut oder in einer Blechschachtel verpackt, an einem trocknen Orte aufbewahrt.

**Eigenschaften.** Das Salpeterpapier muss völlig ausgetrocknet sein und darf beim Bewegen keinen Salpeter abbröckeln lassen; entzündet muss es in jeder Lage schnell verglimmen. Die beim Verbrennen des Salpeterpapiers entwickelten Dämpfe enthalten nach Vohl: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickstoff, Ammoniak, Spuren Kaliumkarbonat, Kaliumnitrit neben Wasser. G. Sée glaubt die Wirkung des Salpeterpapiers auf die Bildung von Pyridin zurückführen zu sollen, doch vermochte Ljubavin das letztere in den Verbrennungsprodukten nicht nachzuweisen.

**Anwendung.** Das Salpeterpapier wird zu Moxen (Brenneylindern) gebraucht, hauptsächlich aber gegen Asthmabeschwerden angewendet. Entweder wird der Dampf des glimmenden Papiers bei Beginn des Asthmaanfalles eingeathmet, oder, was weniger empfehlenswerth, das Papier zu einer Cigarette aufgerollt und geraucht.

Unter *Charta balsamica nitrata* versteht man ein mit Benzoëtinktur getränktes und getrocknetes Salpeterpapier, welches zu Cigaretten aufgerollt gegen Stimmlosigkeit angewendet wird.

## Charta sinapisata.

**Senfpapier.** *Charta sinapinata.* Moutarde en feuilles. Mustard-paper.

Mit entöltem Senfpulver überzogenes Papier.

Der Ueberzug darf nicht ranzig riechen und muss der Unterlage fest anhaften. Senfpapier muss, mit Wasser befeuchtet, alsbald einen starken Geruch nach Senföl zeigen.

**Geschichtliches.** Als der Erfinder des Senfpapiers in der gegenwärtigen Form ist Rigollot in Paris anzusehen, obgleich Boggio schon vor ihm Senfpapier durch Aufstreichen von nicht entöltem Senfpulver, welches mit einer Dextrinlösung angerührt war, dargestellt hatte.

**Darstellung.** Dieselbe erfolgt fabrikmässig. Für die Wirksamkeit und Haltbarkeit des Senfpapiers ist es wichtig, dass zu dessen Herstellung ein von fettem Oele möglichst freies Senfpulver benutzt wird.

Man befreit mittelfein gepulverten schwarzen Senfsamen zunächst durch Auspressen bei 24—28°, hierauf durch Extraktion mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff möglichst vollständig vom fetten Oele.

Hierauf wird starkes geleimtes glattes Papier mit einer Lösung von 5 Th. Kautschuk und 1 Th. Colophon in 100 Th. Benzin oder Schwefelkohlenstoff überstrichen, sofort mit einer Lage jenes Senfpulvers übersiebt, diese Lage mit einem Blatt Paraffinpapier bedeckt und durch gelinde Pressung (mittels eines Walzwerkes) geebnet und in den Kautschuküberzug eingedrückt. Endlich wird das mit der Senfdecke versehene Papier in Stücke (von der Grösse der Spielkarten) getheilt und in Blech- oder Pappschachteln aufbewahrt. Dem benutzten Papier ist in der Regel schon vorher eine Gebrauchsanweisung aufgedruckt worden.

**Eigenschaften.** An ein gutes Senfpapier stellt E. Dieterich nachfolgende Anforderungen: Die auf eine Fläche von 100 qcm Papier aufgetragene Menge Senfmehl muss nach dem Abschaben mindestens 1,5 g wiegen. — Das von dem Papier abgeschabte Senfmehl muss mindestens 1 Proc. ätherisches Senföl liefern.

Die letztere Bestimmung wird wie folgt ausgeführt, wobei zu berücksichtigen ist, dass nicht blos die Menge des entwickelten Senfüles, sondern auch die Zeit, in welcher dasselbe zur Entwicklung gelangt, zu berücksichtigen ist.

1 Blatt Senfpapier von bekanntem Maass und Gehalt an Senfpulver zerschneidet man in 20—30 Streifen, übergiesst diese in einem Destillirkolben mit 50 ccm Wasser von 20—25° C., lässt unter sanftem Schwenken 10 Minuten einwirken und fügt, wenn man nicht die Gesamtmenge des ätherischen Oeles zu bestimmen, sondern die Senfölbildung zu unterbrechen wünscht, 5 ccm Alkohol hinzu. Um das beim Erhitzen auftretende Aufschäumen zu verhüten, giebt man 2 g Olivenöl hinzu, legt unter Einschaltung eines Liebig'schen Kühlers ein Kölbchen von 100 ccm Fassungsraum mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destillirt 25—30 ccm über. Mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, setzt man Silbernitratlösung bis zu einem geringen Ueberschuss hinzu, sammelt nach 12 bis 24stündigem Stehen den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht ihn aus und trocknet bei 100°. Das Gewicht des Schwefelsilbers mit 0,4301 multipliziert, giebt die Menge des vorhandenen Senfüles an.



Man achte bei dem Ankaufe darauf, dass die Senfschicht dem Papiere hinreichend fest anhaftet, dass sie nicht Sprünge zeigt und beim Biegen des Papiers nicht abblättert.

**Aufbewahrung.** Dieselbe erfolgt am besten in Blechkästen an einem trockenen, aber nicht zu warmen Orte.

**Anwendung.** Ein Blatt Senfpapier oder ein Theil eines solchen wird für einige Sekunden in Wasser mittlerer Temperatur getaucht und alsdann auf die betreffende Hautstelle aufgedrückt, bisweilen auch durch Ueberbinden mit einem Tuche fixirt. — Das Senfleinen, welches technisch eine Vervollkommung des Senfpapieres bedeutet, hat das letztere nicht zu verdrängen vermocht.

Senfpapier wird als hautröthendes, ableitendes Mittel benutzt. Bei Personen mit sehr empfindlicher Haut lasse man es nicht gar zu lange liegen.

## Chininum ferro-citricum.

Eisenchinincitrat. Citronensaures Eisen - Chinin. Chinineisencitrat. Chininferroicitrat. Ferro-Chinin. citricum. Chininum citricum martiatum. Citrate de fer et de quinine. Citrate of iron and quinia.

Glänzende, durchscheinende, dunkelrothbraune Blättchen von eisenartigem und bitterem Geschmacke, in 100 Th. 9 bis 10 Th. Chinin enthaltend. In Wasser ist Eisenchinincitrat zwar langsam, jedoch in jedem Verhältnisse löslich, dagegen wenig löslich in Weingeist. Die mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung giebt sowohl mit Kaliumferrocyanid-, als auch mit Kaliumferricyanidlösung eine blaue, mit Jodlösung eine braune Fällung.

Wird 1 g Eisenchinincitrat in 4 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und alsdann dreimal mit je 7 ccm Aether ausgeschüttelt, so liefere die abgehobene, ätherische Schicht nach dem Verdunsten und Trocknen des Rückstandes bei 100° mindestens 0,09 g Chinin. Wird das aus einer grösseren Menge Eisenchinincitrat in obiger Weise abgeschiedene Chinin in Chininsulfat übergeführt, so muss das letztere in seinem Verhalten der für dieses Salz vorgeschriebenen Probe entsprechen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Dieses von Béral zuerst dargestellte Salz kann als ein recht überflüssiges bezeichnet werden, da der nämliche Effect jeder Zeit mit Eisencitrat und einem Chininsalze hervorgebracht werden kann, und zwar für den Arzt mit weit sicherer Dosirung des Chinins, welche letztere bei dem Präparate des Arzneibuches stets nur eine ungefähre ist.

**Darstellung.** Die Darstellung lehnt sich an die Vorschrift der Pharm. Germ. II. an.

Man löse 6 Th. Citronensäure in 500 Th. destillirten Wassers und füge 3 Th. gepulvertes Eisen hinzu. Hierauf erhitze man unter häufigem Rühren auf dem Dampfbade. Diese Operation führe man in einer flachen Porzellanschale aus, damit durch genügenden Luftzutritt das zuerst entstehende schwerer lösliche krystallinische Ferro-Ferricitrat in das amorphe, leichter lösliche, an Ferricitrat reichere Eisencitrat übergehe, welches zur

Darstellung des Chinindoppelsalzes nöthig ist. Nachdem die anfängliche Wasserstoffentwicklung beendet ist, digerire man daher die Mischung unter beständigem Ersatze des verdampften Wassers so lange, bis die Lösung rothbraun geworden ist. Hierauf filtrire man dieselbe durch ein leinenes Filtertuch und verdampfe die klare Flüssigkeit bis zur dünnen Sirupsdicke.

Der kalten Eisencitratlösung wird noch feuchtes, frisch gefälltes und ausgewaschenes Chininhydrat zugefügt, welches aus 1,33 Th. Chininsulfat dargestellt ist<sup>1)</sup>. Das Chinin wird mit der Eisenlösung innig gemischt, ehe man behufs der Lösung gelinde erwärmt. Wenn man das Chinin in die heisse Eisenlösung einträgt, so bilden sich Klümpchen, welche sich sehr schwer lösen. Nachdem die Lösung des Chininhydrats eine vollständige geworden ist, streiche man die dünne Sirupskonsistenz zeigende Flüssigkeit auf Glastafeln und trockne bei mässiger Wärme, bis sich des Präparat mit einem Messer leicht von den Glastafeln abstossen lässt. Die Ausbeute beträgt 10 Th. Die Darstellung im Laboratorium bietet keine Vortheile.

**Eigenschaften.** Das officinelle Chinineisencitrat bildet glänzende, fast durchscheinende, dunkelrothbraune Lamellen, von bitterem, hintennach mässig eisenartigem Geschmack, welche sich in Wasser äusserst leicht, dagegen schwer in Weingeist lösen. Das in dem Doppelsalze enthaltene Eisencitrat ist ein Oxyduloxysalz, nicht ein reines Oxydsalz des Eisens. Die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung giebt daher sowohl mit Kaliumferrocyanid- als auch mit Kaliumferricyanidlösung tiefblaue Fällungen.

Die englische Pharmakopoë schreibt ein Ammoniumcitrat enthaltendes Chinineisencitrat vor, dasselbe unterscheidet sich von dem in Deutschland officinellen durch seine grünlichgelbe Farbe.

**Aufbewahrung.** Um eine Reduktion des Chinin-Ferricitrates, welche durch das Tageslicht eintritt, zu verhindern, bewahre man das Salz in einer dicht geschlossenen Flasche vor Licht geschützt auf.

**Prüfung.** Man löse 0,5 g des Salzes in 50 ccm destillirten Wassers. Man erhält eine klare Lösung, welche man mit etwas Salzsäure ansäuert:

1) 10 ccm dieser Lösung geben mit Ferrocyankaliumlösung eine blaue Fällung (Anwesenheit von Ferrisalz).

2) 10 ccm der nämlichen Lösung geben mit Ferricyanalkaliumlösung eine blaue Fällung (Anwesenheit von Ferrosalz).

3) 10 ccm derselben Lösung geben mit volumetrischer Jodlösung eine braune Fällung (von Jodchinin).

4) 10 ccm der Lösung verdünne man mit destillirtem Wasser auf 1 Liter. Die so erhaltene Lösung von 1:10000 gebe mit Ferro- als auch mit Ferricyanalkaliumlösung Bläuerungen und mit Jodlösung noch eine Trübung.

5) Man löst 1 g des Salzes in einem ca. 20 ccm fassenden graduirten Cylinder in 4 ccm Wasser, versetzt die Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion mit Natronlauge und fügt sofort 7 ccm Aether hinzu. Hierauf entzieht man der alkalisch-wässrigen Mischung das ausgefällte Chinin durch Schwenken und leichtes Schütteln derselben mit dem Aether. Man vermeide hierbei zu heftiges Schütteln, da sonst das Ganze emulgirt. Nach dem Absetzen hebe man die ätherische Lösung mit einer Pipette ab und verdampfe die Lösung in einem tarirten Schälchen. In gleicher Weise mache man 2 weitere ätherische Auszüge. Der Gesamttrückstand der 3 Auszüge gebe, bei 100° getrocknet, mindestens 0,09 g.

Zur Beurtheilung der Reinheit des in dem Chinineisencitrat enthaltenen Chinins löse man 20 g Chinineisencitrat in 80 ccm Wasser und verfare zur Isolirung des darin enthaltenen Chinins in derselben Weise wie eben angegeben weiter. Das erhaltene Chinin löse man unter mässigem Erwärmen in der 20fachen Menge Weingeist auf und neutralisire die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure. Hierauf verdunste man den Weingeist und verfare mit

<sup>1)</sup> Das Chininhydrat bereitet man, indem man das Sulfat in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser löst und die Lösung mit überschüssiger Natronlauge fällt.

dem im Rückstande bleibenden Chininsulfat, wie unter Prüfung von Chininsulfat angegeben. (s. S. 486.)

**Anwendung.** Die Chinineisencitrat wird als Roborans, Stomachicum und die Blutbereitung verbesserndes Mittel angewendet. Man giebt es zu 0,05—0,2 g 2—4 mal täglich in Wein gelöst oder in Pillen, bei Chlorose in doppelt so starker Dosis.

Der Verkauf von Chininsalzen zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Chininum hydrochloricum.

**Chininhydrochlorid. Salzaures Chinin. Chininhydrochlorat. Chininchlorhydrat.**  
**Chininum hydrochloratum s. muriaticum. Hydrochlorate de quinine. Muriate de quinine.**  
**Hydrochlorate of quinia.**

Weisse, nadelförmige Krystalle von bitterem Geschmacke, welche mit 3 Th. Weingeist und mit 34 Th. Wasser farblose, neutrale, nicht fluorescirende Lösungen geben. Verdünnt man eine dieser Lösungen mit ungefähr 200 Th. Wasser und 50 Th. Chlorwasser, so nimmt die Mischung auf Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine grüne Färbung an. Silbernitratlösung ruft in der wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung des Salzes einen weissen Niederschlag hervor.

Die wässrige Lösung des Chininhydrochlorids (1 = 50) werde durch Baryumnitratlösung nur sehr wenig, durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt. 0,05 g des Salzes, mit 10 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure gemischt, zeigen keine rothgelbe Färbung. 1 g des Salzes verliere bei 100° nicht mehr als 0,09 g an Gewicht. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrenne das Chininhydrochlorid, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

2 g Chininhydrochlorid werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst; die Lösung werde mit 1 g zerriebenem, unverwittertem Natriumsulfat versetzt, und die Masse gleichmässig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen; hierauf werde durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtrirt und von dem 15° zeigenden Filtrate 5 ccm in einem trockenen Probirrohre mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist.

Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

**Darstellung.** Dieses Salz wird fabrikmässig durch Umsetzung von reinem Chininsulfat mit Baryumchlorid hergestellt. Man fügt zu 1 Th. Chininsulfat 15 Th. destillirtes Wasser und 0,28 Th. Baryumchlorid und erwärmt unter beständigem Umrühren bis auf 60° C. Wenn die Umsetzung in Baryumsulfat und Chininhydrochlorid beendigt ist, filtrirt man ein kleines Proöbchen durch ein Papierfilterchen und prüft das Filtrat auf Baryum und Schwefelsäure. Im Falle ersteres noch vorhanden ist, fügt man eine weitere kleine Menge von Chininsulfat zu der warmen Lösung, bei einer belangreicheren



Schwefelsäurereaktion giebt man noch etwas Baryumchlorid hinzu. Wenn schliesslich die Lösung so eingestellt ist, dass das Filtrat kein Baryumsalz und kein oder wenig Sulfat mehr enthält, so fügt man etwas Thierkohle zu und filtrirt die durch Dekanthiren ziemlich geklärte, noch heisse Flüssigkeit durch Papierfilter. Nach mehrtägigem Stehen wird das auskrystallisirte Chininhydrochlorid von der Lauge getrennt und bei gelinder Wärme getrocknet. Die Lauge kann auf verschiedene Weise weiter verarbeitet werden, z. B. durch Wiederverwendung derselben bei einem neuen Ansätze oder durch Eindampfen derselben im Vacuum, um durch Erzielung von konzentrirteren Lösungen weitere Krystallisationen von Chininchlorhydrat zu erlangen.

**Eigenschaften.** Das Chininhydrochlorid bildet weisse, seidenglänzende, häufig zu Büscheln vereinigte, nadelförmige Krystalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, bei mässiger Wärme verwittern und bei 100° ihr ganzes Krystallwasser verlieren. Es ist neutral, geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, löslich in 34 Th. Wasser von 15°, in 25 Th. von 20° und in 2 Th. von 100°, in 3 Th. Weingeist und in 9 Th. Chloroform (Chininsulfat ist in Chloroform fast unlöslich). Die Lösungen fluoresciren nicht.

Die Formel des Salzes ist  $C_{20}H_{21}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$ . Mol. Gew. = 396,5. Dieser Formel entsprechend besteht das Salz aus: 81,72 Proc. Chinin, 9,20 Proc. Chlorwasserstoff und 9,08 Proc. Krystallwasser.

**Prüfung.** Bezüglich der Prüfung ist des Näheren auf das unter „Prüfung des Chininsulfats“ Gesagte zu verweisen. Man löse 0,2 g des Salzes in 100 ccm destillirtem Wasser:

1) 50 ccm der Lösung werden mit 20 ccm Chlorwasser zersetzt und 20 ccm Ammoniak hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich smaragdgrün. (Identitätsreaktion bez. Thalleiochinreaktion.)

2) 10 ccm der Lösung geben mit Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Chlorsilber (Identitätsreaktion.)

3) 10 ccm der Lösung werden auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gar nicht, dieselbe Menge auf Zusatz einiger Tropfen Baryumnitratlösung nur sehr wenig getrübt. Eine Trübung mit Schwefelsäure deutet auf einen von einer wenig sorgfältigen Darstellung des Salzes herrührenden Gehalt von Chlorbaryum hin, eine geringfügige Trübung mit Baryumnitratlösung ist auf einen zulässigen Gehalt von Chininsulfat zurückzuführen.

4) 0,05 g des Salzes, mit 10 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure gemischt, zeigen keine rothgelbe Färbung. Bei Ausführung der Reaktion füge man zuerst die Schwefelsäure zu und warte mit dem Zusatze des Trofens Salpetersäure so lange, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Es entsteht bei reinem Chininhydrochlorid eine gelbe Lösung. (Morphin giebt bei dieser Reaktion eine Rothfärbung, Strychnin eine Orange-färbung, Salicin giebt schon mit Schwefelsäure allein eine Rothfärbung, Zucker und andere organische Verunreinigungen geben eine Braunfärbung.)

5) Eine kleine Menge auf dem Platinbleche verbrannt, hinterlasse keinen Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

6) 1 g des Salzes werde bei 100° ausgetrocknet. Es verliere dabei nicht mehr als 0,09 g. (Das unverwitterte Salz enthält 9,08 Proc. Krystallwasser.)

7) Hager giebt die weitere spezielle Prüfung des Chininhydrochlorids auf Morphin an, indem er an die im Jahre 1872 in der Schweiz und in Oesterreich durch Chininhydrochlorid vorgekommenen Vergiftungen erinnert, welche durch die durch einen Irrthum bedingte Vermischung dieses Salzes mit Morphinhydrochlorid entstanden:

Man verdünnt circa 5 ccm einer gesättigten Ferricyankaliumlösung mit 20—25 ccm destillirtem Wasser, giebt dazu 10—15 Tropfen Ferrichloridlösung und 5 Tropfen reiner Salzsäure. Ist die Mischung eine klare bräunliche oder gelbgrünliche Flüssigkeit, so kann sie sofort als Reagens verbraucht werden. Ist sie wie gewöhnlich trübe oder dunkel gefärbt, so muss man sie filtriren.

Von dem Chininhydrochlorid oder einem anderen Chininsalze, welches man auf einem glatten Bogen Papier zuvor durchmischt hat, nimmt man 0,05—0,1 g in kleineren Partikeln und giebt es in einen Reagircylinder, in welchem man es mit mehreren

Cubikcentimetern des Reagens übergiesst und nach dem Durchschütteln, wenn nicht alsbald Bläuung eintritt, 5 Minuten bei Seite stellt. Nach dieser Zeit ist die Flüssigkeit, falls Morphin oder eine andere reduzierende Substanz gegenwärtig war, blau gefärbt.

Die blaue Farbenreaktion gehört dem Morphin nicht allein an, auch einige andere Stoffe, welche auf Ferricyankalium reduzierend wirken, erzeugen mit dem Reagens eine ähnliche Reaktion, keine aber so schnell wie Morphin.

**Untersuchung auf Nebenalkaloide.** Für die Prüfung auf Nebenalkaloide ist das unter Chininsulfat Ausgeführte in gleicher Weise maassgebend:

a) Die Probe des Arzneibuches.

Dieselbe bezweckt eine Umsetzung der Alkaloidhydrochloride in Sulfate mit Hülfe von Natriumsulfat und eine Trennung der leichter löslichen Sulfate des Hydrochinin, Cinchonidin, Chinidin und Cinchonin vom schwerer löslichen Chininsulfat auf der Grundlage der Kerner'schen Probe. (Siehe diese unter *Chininum sulfuricum*.)

2 g Chininhydrochlorid werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von 60° gelöst. Die Lösung werde mit 1 g zerriebenem, unverwittertem Natriumsulfat versetzt und die Masse gleichmässig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten bleibe die Masse, unter zeitweiligem Umrühren, eine halbe Stunde bei 15° stehen. Hierauf werde durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser filtrirt und von dem 15° zeigenden Filtrate 5 ccm in einem trockenen Probirrohre mit Ammoniakflüssigkeit von 15° versetzt, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

Chemisch reines Chininhydrochlorid braucht bei dieser Probe: 3,4–3,8 ccm.

Ein grosser Uebelstand bei dieser Probe ist der, dass man aus der breiförmigen Masse, welche man nach der Umsetzung des Hydrochlorids mit Natriumsulfat erhält, nur mit Mühe die zur Probe nöthigen 5 ccm herausbekommt. Man muss, um dieses zu erreichen, den auf dem Filter befindlichen Niederschlag mit einem kleinen Pistill etwas pressen. Da bei dieser Manipulation leicht das Filter reisst und dadurch kleine Kryställchen in das Filtrat kommen, empfiehlt es sich, an Stelle der in dem Arzneibuche vorgeschriebenen 2 g Chininhydrochlorid 3 g zu dieser Probe zu verwenden. Der Wasser- und Glaubersalzzusatz ist in diesem Falle um die Hälfte zu vermehren. Man erhält so die 5 ccm Filtrat auf leichtere Weise.

Bei Ausführung dieser Probe ist grosse Sorgfalt auf die gleichmässige innige Durcharbeitung des Chininsulfatbreies zu verwenden. Man nehme hierzu stets ein Pistill, ein Glasstab ist nicht ausreichend. Bei Ausserachtlassung dieser Vorsicht kann es sich ereignen, dass geringe Mengen von Chininchlorhydrat sich der Umsetzung entziehen, was einen zu grossen Ammoniakverbrauch bedingt.

Wenn man neben diesen Uebelständen noch das unter Chininsulfat über die Empfindlichkeit der Probe von Kerner und Weller und die Papierfiltration Gesagte in Betracht zieht, so kann die Wahl dieser Probe für das Arzneibuch nicht gerade als die glücklichste bezeichnet werden.

Einfacher auszuführen, weniger Substanz erfordernd, dabei empfindlicher gegen Nebenalkaloide ist

b) Schaefer's Oxalatprobe. (Das Nähere siehe *Chininum sulfuricum*.)

0,9 g Chininhydrochlorid werden in ein kleines tarirtes Kochkölbchen gebracht und in 35 ccm destillirtem Wasser bei Siedehitze aufgelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 g neutralem krystallisirten Kaliumoxalat in 5 ccm Wasser hinzugefügt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 41,3 g gebracht. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in ein Wasserbad von 20° C., filtrirt nach Verlauf von 1/2 Stunde durch ein Glaswollbüschchen ab und fügt zu 10 ccm des Filtrates einen Tropfen Natronlauge. War das untersuchte Chininhydrochlorid rein, so darf im Verlaufe von einigen Minuten keine Trübung entstehen. (Eine solche deutet auf Hydrochinin, Cinchonidin, Chinidin oder Cinchonin. Die Probe zeigt Spuren von Chinidin oder Cinchonin, ferner einen 2 Proc. übersteigenden Gehalt an Cinchonidin plus Hydrochinin an.)

**Aufbewahrung.** Das Chininhydrochlorid muss in einem gut geschlossenem Glasgefäss im Dunkeln aufbewahrt werden. In der Wärme verliert es einen Theil seines Krystallwassers, am Tageslichte nimmt es einen gelben Stich, bei längerem Stehen sogar eine bräunliche Färbung an. Ein solches Salz giebt gefärbte Lösungen.

**Anwendung.** Das Chininhydrochlorid empfiehlt sich vor dem Sulfate durch seine grössere Löslichkeit in Wasser, sowie durch den Umstand, dass es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwittert. Die leichtere Löslichkeit in Wasser verschafft dem salzsauren Chinin den Vorzug, wenn eine Erkrankung des Magens vorliegt, welche eine Verminderung der Salzsäureabsonderung desselben bedingt. In solchem Falle tritt der grössere Theil des im Magen nur theilweise gelösten Chininsulfats in den Dünndarm über, woselbst die Bedingungen für die Resorption des Chinins wegen der alkalischen Reaktion des Darminhaltes noch ungünstiger liegen.

Aus diesem Grunde empfiehlt Binz die Anwendung des Chininhydrochlorids besonders warm. Der Verbrauch desselben ist in starkem Zunehmen begriffen.

Das Chininhydrochlorid eignet sich durch seine Wasserlöslichkeit zu subkutanen Injektionen. Man verwendet 50procentige Lösungen (unter die Rückenhaut 1–3 Pravaz-spritzen). Zu solchem Zwecke ist das von Drygin zuerst empfohlene Doppelsalz des Chininhydrochlorids mit Harnstoffhydrochlorid: das *Chininum bimuriaticum carbamidatum*  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl + CO N_2 H_4 + 5H_2O$  vorzuziehen. Dasselbe löst sich in gleichen Theilen Wasser und giebt an den Injektionsstellen nur geringfügige lokale Reaktionen.

*Chininum bihydrochloricum*, saures Chininchlorhydrat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HCl$  wird durch Umsetzen von Chininbisulfat mit Baryumchlorid erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird besonders für subkutane Injektionen empfohlen.

Der Verkauf von Chininsalzen zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Chininum sulfuricum.

Chininsulfat. Schwefelsaures Chinin. *Chininum sulfuricum.* Sulfate de quinine.  
Sulfate of quinine.

Weisse, feine Krystallnadeln von bitterem Geschmacke, welche sich in etwa 800 Th. kaltem, in 25 Th. siedendem Wasser, sowie in 6 Th. siedendem Weingeiste lösen. Die wässerige Lösung ist neutral und zeigt keine Fluorescenz. Ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure ruft in der Auflösung des Chininsulfats blaue Fluorescenz hervor. Fügt man zu 5 Th. der kalt gesättigten wässerigen Chininsulfatlösung 1 Th. Chlorwasser, so wird dieselbe auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse grün gefärbt. Die wässerige, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Chininsulfatlösung wird durch Baryumnitrat-, nicht dagegen durch Silbernitratlösung gefällt.

Von 100 Th Chininsulfat müssen nach dem Trocknen bei 100° mindestens 85 Th. zurückbleiben.

Beim Durchfeuchten mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure färbt sich Chininsulfat kaum. Bei Luftzutritt erhitzt, hinterlasse es keinen Rückstand. 1 g Chininsulfat löse sich in 7 ccm eines Gemenges von 2 Raumtheilen Chloroform und 1 Raumtheile absolutem Alkohol nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50° vollständig auf; diese Lösung bleibe auch nach dem Erkalten klar.

2 g Chininsulfat, welches bei 40 bis 50° völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probirrohre mit 20 ccm destillirtem Wasser und



stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60 bis 65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtrire man durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probirröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Fourcroy suchte Ende des vorigen Jahrhunderts die wirksamen Bestandtheile der Chinarinde in einem weingeistigen Extrakte zu sammeln, Vauquelin lehrte dieses Extrakt in eine reinere Form zu bringen, Gomez stellte 1810 zuerst ein Alkaloidgemenge aus der Chinarinde dar, Pelletier und Caventou isolirten daraus 1820 das Chinin und das Cinchonin; sie zeigten, dass diese Alkaloide die Träger der fieberwidrigen Wirkung der Chinarinden sind, und dass das erstere Alkaloid hauptsächlich den Werth derselben bedinge. Von Pelletier wurde die erste Chininfabrik (bei Paris) in's Leben gerufen; dieselbe produzierte schon in den zwanziger Jahren grosse Quantitäten von Chinin, welches sie als Sulfat in den Handel brachte. Dieses Salz ist bis heute das handelsübliche geblieben, obgleich andere Chininsalze, wie z. B. das Chlorhydrat durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser, seine geringere Neigung zu verwittern, entschieden Vorzüge vor dem Sulfat besitzen.

**Vorkommen des Chinins.** Das Chinin ist in den Zweig-, Stamm- und Wurzelrinden, in geringerer Menge auch im Holz und in den Blättern verschiedener Arten des genus *Cinchona* enthalten. Doch findet man dasselbe auch bei zwei Arten der den Cinchonon sehr nahe stehenden Gattung *Remijia*. Die zur Darstellung des Chinins benutzten Rinden entstammten früher ausschliesslich wild wachsenden Bäumen aus den Urwäldern der Cordillerenthäler. Heutzutage liefern die in Ostindien, Ceylon, Java und anderen Orten angelegten Plantagen von Cinchonon chininreiche Rinde zu solch billigem Preise, dass an einen Wettbewerb der Rinden von wild wachsenden Bäumen, deren Einsammlung mit zu viel Arbeit und Mühe verknüpft ist, nicht mehr gedacht werden kann.

Für die Darstellung des Chinins von besonderer Wichtigkeit sind gegenwärtig die Rinden der folgenden Cinchonaarten:

1. *Cinchona succirubra*. Stammt aus den Cordillerenthälern von Ecuador und Nordperu, und wird gegenwärtig vorzugsweise in Ostindien, auf Ceylon, Jamaica und Java kultivirt. Die vielfach in Form von Schnitzeln (shavings) in den Handel gebrachte Rinde enthält 1—2½ Proc. Chinin.

2. *Cinchona officinalis*. Stammt ebenfalls aus Ecuador und Peru und wird rein oder mit *C. succirubra* hybridisirt auf Ceylon, Java und in Ostindien kultivirt. Die Rinde enthält 2—5 Proc. Chinin.

3. *Cinchona Calisaya*. Stammt aus den Thälern von Südperu und Bolivien. Sie wird in Plantagen, welche an denselben Plätzen angelegt sind, wo sie früher wild vorkam, in den Nebenthälern des Mafriflusses und in den Yungas von Bolivien kultivirt. Die Rinde enthält 4—8 Proc. Chinin. Eine sehr werthvolle Varietät der *C. Calisaya* ist die *C. Calisaya* var. *Ledgeriana*. Dieselbe wird vorzugsweise auf Java kultivirt und liefert Rinden, welche bis zu 12 Proc. Chinin enthalten. Es scheint, dass diese Varietät durch den Chininreichtum ihrer Rinden dazu berufen ist, in der Zukunft die erste Stelle unter den kultivirten Cinchonon einzunehmen.

**Darstellung.** Die lohnende Darstellung des Chinins ist nur in besonders hierfür eingerichteten Fabriken möglich. Dieselbe ist in ihren Grundzügen die folgende:

Die in feines Pulver verwandelten Chinarinden werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, um das Chinin und die anderen Alkaloide, welche in den Rinden an verschiedene Säuren gebunden sind — die wichtigsten der letzteren sind die Chinasäure, die Chinagerbsäure und die Chinovasäure — in Freiheit zu setzen.

Die Extraktion der Alkaloide wird nun nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt:

a) Beim Dekanthirverfahren werden die alkalisch gemachten Rinden in Apparate mit rotirenden Rührwerken gebracht. Sie werden in denselben mit erwärmten, hochsiedenden Mineralölen, z. B. Paraffinöl, durchrührt, welche die Alkaloide aufnehmen. Nach einiger Zeit lässt man die Rinden sich absetzen, zieht hierauf die klare Oellösung ab und entzieht derselben durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure die Alkaloide. In gleicher Weise macht man mehrere Auszüge bis zur Erschöpfung der Rinden.

b) Beim Deplacirverfahren werden die alkalisch gemachten Rinden in cylindrischen, mit Senkböden versehenen Gefässen mit erwärmten Mineralölen oder Weingeist bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die Alkaloide werden dem Extraktionsmittel entweder mit verdünnter Schwefelsäure entzogen (bei Verwendung hochsiedender Oele) oder dieses abdestillirt (bei Verwendung von Weingeist, oder von niedrigsiedenden Oelen) und aus dem in der Destillirblase zurückbleibenden Harze die Alkaloide mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen.

Die nach der einen oder anderen Methode erhaltene saure Lösung enthält je nach der Natur der verschiedenen Chinarinden neben Chinin die folgenden Alkaloide:

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2$ ,	Cinchonin $C_{19}H_{23}N_2O$ ,
Cinchonidin $C_{19}H_{23}N_2O$ ,	Cinchotin $C_{19}H_{24}N_2O$ ,
Hydrocinchonidin $C_{19}H_{24}N_2O$ ,	Chinamin $C_{19}H_{24}N_2O_2$ ,
Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ,	Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$ ,
Hydrochinidin $C_{20}H_{26}N_2O_2$ ,	Chinicin $C_{20}H_{24}N_2O_2$

u. s. w.

Diese schwefelsaure Alkaloidlösung wird in der Hitze mit Soda neutralisirt, es krystallisirt beim Erkalten die Hauptmenge des Chinins als unreines Sulfat aus. Aus der Lauge wird das Chinin vollends durch Seignettesalz als schwer lösliches Tartrat abgeschieden. Die so erhaltenen, Chinin enthaltenden Gemenge werden in den verschiedenen Fabriken nach besonderen, als Geheimniss bewahrten Verfahren auf reines Chinin verarbeitet, welches sodann als Sulfat unter Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt wird. Es wird so zunächst das gewöhnliche Chininsulfat erhalten, welches den Ansprüchen der Pharm. Germ. II. genügt, dabei jedoch noch mehrere Procente Hydrochinin und Cinchonidin enthält.

**Darstellung des reinen (Nebenalkaloid freien) Chininsulfats.** (Chininum sulfuricum purissimum).

Um das Chininsulfat völlig von den Nebenalkaloiden zu befreien, ist eine Ueberführung in das Bisulfat nöthig.

Chininbisulfat. Das Chininbisulfat, welches die Pharm. Germ. II. enthielt, hat mit Recht in dem neuen Arzneibuche keine Aufnahme gefunden. Dieses Salz bildet ziemlich grosse, farblose, wasserhelle, an der Luft verwirrende, rechtwinklige oder rhombische Prismen, oder nadelförmige oder mehr körnige Krystalle, letztere den Hutzuckerkrystallen ähnlich. Es erfordert bei 15° C. 11 Th., bei 22° 8 Th. Wasser, bei 15° C. 33 Th. 90procentigen Weingeist zur Lösung, welche Lösungen bläulich fluoresciren.

Die Formel des Salzes ist  $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4 + 7H_2O$ . Mol.-Gewicht 548. Es verwirrt schon bei 20—25° C. und verliert sein Wasser bei 100° völlig.

Das Chininbisulfat zeichnet sich dadurch aus, dass es mit den hartnäckigen Begleitern des Chinins im gewöhnlichen Sulfate, dem Cinchonidin und Hydrochinin, sehr ungern Doppelsalze bildet; diese Eigenschaft wird zur Reindarstellung des Chinins benutzt.

Zur Darstellung des Chininbisulfats werden 10 Th. gewöhnliches Chininsulfat in 15 Th. destillirtem Wasser und 6,85 Th. verdünnter Schwefelsäure in einer, in einem Dampfbad stehenden Porzellanschale bei gelinder Wärme gelöst. Man achte hierbei sorgfältig darauf, dass die Temperatur 60° C. nicht übersteigt, um Zersetzungen des Chinins zu vermeiden. Man filtrire die warme Lösung durch Filtrirpapier und lasse erkalten. Nach eintägigem Stehen ist reines Chininbisulfat auskrystallisirt. Man giesst hierauf die Lauge ab und befreit das Salz von der noch anhaftenden Lauge durch Absaugen oder Ausschleudern. Man trocknet das Salz bei gelinder Wärme. Die Mutterlauge kann man auf verschiedene Weise weiter verarbeiten, z. B. man verdünnt dieselbe mit Wasser, neutralisirt die erwärmte Lösung mit Soda und krystallisirt das sich beim Erkalten ausscheidende Neutralsulfat unter Thierkohlezusatz aus Wasser aus. Das so erhaltene Chininsulfat kann man aufs neue zum Bisulfatansatz verwenden. Die Schwierigkeiten, welche die rationelle Weiterverarbeitung dieser Mutterlauge bieten, machen die Darstellung des reinen Chininsulfats im kleinen Massstabe unlohnend.

Ueberführung des Bisulfats in das Monosulfat. Man nimmt 1 Th. Bisulfat, löst dasselbe in 80 Th. heissem, destillirtem Wasser und neutralisirt die Lösung mit einer Auflösung von krystallisirter Soda, bis die Lösung weder blaues noch rothes Lackmuspapier verändert. Hierauf durchrührt man mit etwas Thierkohle und filtrirt durch Papierfilter. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Sulfat wird gesammelt, gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

**Eigenschaften des Chinins.** Das Chinin ist nach der Formel:  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  zusammengesetzt. Es wird aus der kalten wässerigen Lösung seiner Salze durch Lösungen von Alkalien, Alkalikarbonaten oder Ammoniak in weissen Flocken, aus warmen Lösungen harzig gefällt. Es bilden sich hierbei je nach der Temperatur der Lösung oder der Dauer des Verweilens des Niederschlages in der Lösung das Hydrat der Base mit  $3H_2O$  oder die wasserfreie Base. Das Chininhydrat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$  schmilzt bei  $57^\circ$ , das wasserfreie Chinin bei  $173^\circ$  C. Das wasserfreie Chinin löst sich in 1960 Th. Wasser von  $15^\circ$  C., ferner in gleichen Theilen Aether vom spez. Gewicht 0,730. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich, besonders wenn der Aether weingeistfrei ist, bei niedriger Temperatur eine gallertige Masse aus, welche aus einer Verbindung von Chinin mit Aether besteht. Chinin löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Benzol, sehr schwer in Benzin. Die Chininlösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Für eine 2procentige weingeistige Chininhydratlösung z. B. ist  $[\alpha]_D = -144^\circ$ .

Viele saure Lösungen des Chinins zeigen blaue Fluorescenz (z. B. die schwefelsaure, weinsaure, phosphorsaure u. a. m.), andere Säuren rufen diese Erscheinung nicht hervor, wie z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, welche sogar die Fluorescenz anderer Salze aufheben. Viele Chininsalze färben sich am Lichte gelb, ferner kommt einer Anzahl derselben die Eigenschaft der Phosphorescenz zu. Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung, Thalleiochinreaktion. (Das bei der Reaktion ausfallende grüne Harz wird Thalleiochin genannt, von *thállos* = grüner Zweig. Brandes.)

Schärfer ist die gleiche Reaktion mit Bromwasser angestellt. Es lässt sich damit noch  $\frac{1}{20000}$  Chinin in einer Lösung nachweisen (Flückiger).

Chinin verbindet sich mit Säuren zu neutral reagirenden Salzen (welche der Formel nach basisch sind, z. B. Chininsulfat  $2[C_{20}H_{24}N_2O_2] \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$ ), ferner zu sauren Salzen (der Formel nach neutral, z. B. Chininbisulfat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$ ), ja selbst zu zweifach sauren Salzen (Chinintetrasulfat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2H_2SO_4 + 5H_2O$ ).

Therapeutische Verwendung finden ausser den officinellen die folgenden Salze:

Chininbisulfat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$ ,

Chininbromhydrat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot BrH + H_2O$  (weisse Nadeln),

Chininvalerianat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_{10}O_2$  (farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle),

Chinincitrat  $2[C_{20}H_{24}N_2O_2] \cdot C_6H_8O_7 + 7H_2O$  (weisse, prismatische Nadeln),

Chininsalicylat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_7H_6O_3$  (weisse, feine Nadeln),

Chininhydroferrocyanat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$  (krystallinisches, gelbes Pulver),

Chininarsenat  $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_3AsO_4 + 8H_2O$  (weisse, prismatische Nadeln),

Chinin-Harnstoff-Chlorhydrat (Chininum bimuriaticum carbamidatum)

$C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 5H_2O$  (farblose, rhombische Prismen) u. a. m.

Verdünnte Lösungen von Chininsalzen geben mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure, Jodjodkalium, Quecksilberjodidkaliumjodid, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure Fällungen.

Chinin verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzolchinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6$ , Nadeln), Aldehyden (Chloralchinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2HCl_3O$ , amorph.), Aethern und Phenolen (Phenolchinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6O$ , feine Nadeln).



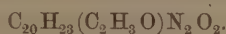
**Konstitution des Chinins.** Die in der letzten Zeit von Königs, Skraup, Hoogewerff und van Dorp, Hesse, Ramsay und Dobbie u. a. angestellten umfangreichen Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution des Chinins haben nur spärliche positive Resultate zu Tage gefördert.

Die Produkte, welche man bei der Oxydation und der Destillation mit Kalihydrat erhält, weisen auf ein Chinolinderivat hin:

Chromsäure oxydirt Chinin zu Chininsäure (Oxymethylchinolinkarbonsäure)  $C_9H_5N < \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ COOH \end{smallmatrix}$ . Die durch Kochen von Chinin mit Salpetersäure oder durch Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat erhaltene Pyridindikarbonsäure (Cinchomeron-säure)  $C_6H_3N(COOH)_2$  und Pyridintrikarbonsäure  $C_5H_2N(COOH)_3$  verdanken ihre Entstehung vermuthlich einer weiter gegangenen, eingreifenderen Oxydation.

Bei der Destillation von Chinin mit Alkalien entstehen Chinolin und Abkömmlinge desselben. Ein Geruch nach Chinolin macht sich schon bemerkbar, wenn man Chinin auf dem Platinblech verbrennt. Aus dem Verhalten des Chinins gegen heisse concentrirte Salzsäure und gegen Säurechloride kann weiterhin der Schluss gezogen werden, dass dasselbe eine Hydroxyl-(OH)-Gruppe und eine Oxymethyl- $OCH_3$ -Gruppe enthält (s. weiter unten).

Acetylchlorid giebt mit Chinin ein Monoacetylderivat: Acetylchinin



Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Chinin in der Hitze entsteht neben Chlormethyl Apochinin:



welch letzteres seinerseits ein Diacetylderivat giebt.

Im Jahre 1891 ist es Grimaux und Arnaud gelungen, durch Einwirkung von Brommethyl auf eine Lösung von Cuprein und Natrium in Methylalkohol das Cuprein ( $C_{19}H_{23}N_2O_2$ ) in Chinin überzuführen. Damit ist bewiesen, dass das Chinin die Oxymethylgruppe  $OCH_3$  enthält.

**Eigenschaften des Chininsulfats.** Das reine Chininsulfat bildet weisse, zarte, lockere, biegsame, seidenglanzende Nadeln oder harte prismatische Nadeln, welche dem monoklinen System angehören. Es ist geruchlos und besitzt anhaltend bitteren Geschmack. Es braucht bei 15° C. etwa 800 Th., bei 100° etwa 25 Th. Wasser zur Lösung. Es ist ferner in etwa 90 Th. kaltem und 6 Th. siedendem Weingeist löslich, etwas löslich in Glycerin, fast unlöslich in weingeistfreiem Aether und in Chloroform. Es löst sich ziemlich leicht in einem Gemisch von 2 Raumtheilen Chloroform und 1 Raumtheil Alkohol. Die Lösungen sind neutral. Unter Zusatz von verdünnten Säuren ist es im Wasser leicht löslich. Die Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser fluorescirt bläulich.

Das Salz entspricht in unverwittertem Zustande der Formel:

$2[C_{20}H_{21}N_2O_2] \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$  mit dem Mol.-Gewicht 890 und enthält in diesem Zustande 72,81 Proc. freie trockene Base, 11,01 Proc. Schwefelsäure, 16,18 Proc. Wasser.

Es verwittert sehr rasch an der Luft und verliert alsdann bei längerem Liegen 6 Mol. Krystallwasser, so dass ein Salz mit der Formel  $2C_{20}H_{21}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$  zurückbleibt. Dasselbe enthält noch 4,6 Proc. Krystallwasser. Dieses entweicht vollends bei 100° C. Das völlig ausgetrocknete Chininsulfat zieht an der Luft sehr rasch wieder Wasser an, bis es die 2 Mol. Krystallwasser entsprechende Menge wieder enthält.

Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es, bei weiterem Erhitzen wird es roth und verbrennt auf dem Platinblech, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

**Aufbewahrung.** Das Chininsulfat wird am besten in gut verschlossenen Glasgefässen vor Licht geschützt aufbewahrt. In Papierschachteln verliert es mit der Zeit bis zu  $\frac{3}{4}$  seines Krystallwassergehalts, ja selbst in Blechdosen giebt es je nach der Art und Weise des Verschlusses bei langem Stehen einen grösseren oder kleineren Gewichtsverlust. Auch in Glasgefässen tritt eine Verwitterung des Salzes ein, wenn der Stopfen derselben häufig geöffnet wird.

**Prüfung. I. Identitätsreaktionen.**

Man schüttele 0,1 g des Salzes mit 100 ccm destillirtem Wasser; man erhalte eine klare, nicht oder sehr schwach fluorescirende, bitter schmeckende Lösung.

a) 10 ccm der Lösung geben, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, eine blaue Fluorescenz.

b) 10 ccm der Lösung geben, mit einigen Tropfen Ammoniak oder Natronlauge versetzt, eine milchige Trübung, aus welcher sich nach einigen Stunden ein weisser, flockiger Niederschlag absetzt.

c) 10 ccm der Lösung werden mit 2 ccm kräftigem Chlorwasser versetzt und 2 ccm Ammoniak hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbe sich smaragdgrün (Thalleiochinreaktion). Beim Uebersättigen der Lösung mit verdünnter Salzsäure schlage die Farbe in rothbraun um.

d) 5 ccm der Lösung werden mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt (Konzentration 1:20000). Diese Lösung werde auf Zusatz von 2 Tropfen Bromwasser und einigen Tropfen Ammoniak smaragdgrün gefärbt.

e) 10 ccm der Lösung werden mit 2 ccm Chlorwasser, hierauf mit 0,5 ccm gesättigter Ferrocyankaliumlösung und mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt. Es entstehe eine prächtig rothe Färbung (Vogel), welche rasch braun und missfarbig wird.

f) Einige ccm der Lösung werden durch Baryumnitrat, nicht dagegen durch Silbernitrat getrübt. (Unterschied von Chininhydrochlorid.)

**II. Fremde Stoffe. —**

a) Chloroform-Alkoholprobe. 1 g des Salzes löse sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Raumtheilen Chloroform und 1 Raumtheil absolutem Alkohol beim Erwärmen auf 40 bis 50° C. völlig auf. Die Lösung bleibe auch nach dem Erkalten klar. (Ammonsulfat und andere anorganische Salze, viele organische Stoffe bleiben ungelöst.)

b) Eine kleine Menge, auf dem Platinbleche verbrannt, hinterlasse keinen Rückstand (unorganische Verunreinigungen).

c) 0,1 g des Salzes, mit 2 bis 3 ccm konc. Schwefelsäure übergossen, sollen eine gelbliche Lösung geben. Eine braune Farbe deutet auf fremde organische Stoffe, wie z. B. Zucker. Eine Rothfärbung auf Salicin. Gips und andere anorganische Stoffe bleiben unaufgelöst und sind im Glührückstand aufzusuchen.

d) 0,1 g, mit 2 bis 3 ccm konc. Salpetersäure von 1,185 spez. Gewicht übergossen, sollen eine schwachgelbliche Lösung geben. Eine Braunfärbung deutet auf organische Beimengungen, Rothfärbung auf eine solche von Morphin.

**III. Wassergehalt.**

Das Arzneibuch verlangt ein etwas verwittertes Chininsulfat und lässt höchstens 15 Proc. Wassergehalt zu. Dies entspricht einem Salze mit 7 bis  $7\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser.

Ein Chininsulfat, z. B. mit der Formel  $2[\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  gedacht, enthält 74,31 Proc. freie Base und 14,45 Proc. Wasser.

Bei der mit 1 g Chininsulfat auszuführenden Wasserbestimmung muss der Eigenschaft des völlig entwässerten Chininsulfats, aus der Luft sehr rasch Wasser anzuziehen, Rechnung getragen werden. Man sorgt daher, dass das Erkalten des ausgetrockneten Salzes und das Wägen in getrockneter Luft vorgenommen wird.

**IV. Prüfung auf Nebenalkaloide.**

Die Ansprüche an die Reinheit des Chininsulfats haben sich mit Recht in den letzten Jahren erheblich verschärft. Früher war man zufrieden, wenn das Chininsulfat Liebig's Aetherprobe aushielt.

## Liebig's Probe.

Diese Probe, welche zum Nachweise kleiner Beimengungen von Cinchonin recht brauchbar ist, wird in folgender Weise ausgeführt: 1 g Chininsulfat wird in einem dickwandigen Probirröhrchen mit 10 ccm Aether vom spez. Gewicht 0,728 und 2 ccm Ammoniak übergossen, hierauf das Röhrchen gut verkorkt und die Mischung kräftig durchgeschüttelt. Es sollen zwei, auch bei längerem Stehen völlig klar bleibende Schichten resultiren. Eine Trübung deutet auf Cinchonin.

Bei einem nicht zu geringfügigen Cinchonidgehalt des untersuchten Chininsulfats tritt je nach der Menge bald oder später eine Ausscheidung oder Auskrystallisation von (Chinin haltigem) Cinchonidin ein.

Immerhin kann ein Chininsulfat, welches 15—20 Proc. Cinchonidin plus Hydrochinin enthält, dieser Probe noch Genüge leisten.

Schärfer als diese Probe ist die in die Pharm. Germ. I. und II. aufgenommene

## Kerner'sche Probe.

2 g Chininsulfat schüttele man bei 15° C. mit 20 ccm destillirtem Wasser und filtrire nach einer halben Stunde 5 ccm in ein Probirröhrchen. Hierauf mische man allmählich Ammoniak zu, bis das ausgeschiedene Alkaloid wieder aufgelöst ist. Es wurde hierbei die Bedingung gestellt, dass ein zulässiges Chininsulfat nicht mehr als 7 ccm Ammoniak erfordere.

Diese Probe beruht auf folgenden Thatsachen: Die verunreinigenden Nebenalkaloidsulfate sind in kaltem Wasser sehr viel leichter löslich als Chininsulfat. Diese kalt gesättigte Lösung eines durch Nebenalkaloidsalze verunreinigten Chininsulfates enthält also grössere Alkaloidmengen in Lösung als die bei der nämlichen Temperatur bereitete Lösung von reinem Chinin. Wird einer solchen Lösung Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, so scheiden sich zunächst die freien Alkaloide unlöslich aus. Zu ihrer Wiederauflösung bedarf es einer bestimmten Menge von Ammoniakflüssigkeit, welche um so grösser ist, je mehr Alkaloidsulfate vorher in Lösung gegangen waren.

Diesen Zweck erreicht jedoch die Probe in höchst unvollkommener Weise. Allerdings erfordert das Filtrat von chemisch reinem Chininsulfat nur 3,5—3,8 ccm Ammoniak zur Lösung, ferner steigt der Ammoniakmehrerbrauch in ziemlich proportionaler Weise, wenn zunehmende Quantitäten von Nebenalkaloidsulfaten mechanisch dem Chininsulfat beigemischt werden. Wenn jedoch die fremden Alkaloidsulfate mit dem Chininsulfat zusammenkrystallisirt sind, so geht in den zur Titirung gelangenden wässrigen Auszug nur ein kleiner Theil derselben über. Unter solchen Umständen war es möglich, dass die Probe in obiger Fassung ein Chininsulfat zulies, welches bis zu 12 Proc. Nebenalkaloide enthielt.<sup>1)</sup>

de Vrij und Schaefer wiesen 1886 auf den hohen Nebenalkaloidgehalt des der Kerner'schen Probe entsprechenden, in den Handel gelangenden Chininsulfates hin und theilten einige neue exakte Prüfungsvorschriften für Chininsulfat und Vorschläge zu zweckdienlichen Modifikationen der Kerner'schen Probe mit.

Kerner und Weller liessen darauf die Abänderung der Kerner'schen Probe folgen,<sup>2)</sup> welche das neue Arzneibuch aufgenommen hat. Der Grundgedanke dieser modificirten Prüfungsmethode ist der, dass durch die Verwitterung des Chininsulfates die Nebenalkaloidsulfate für Wasser leichter ausziehbar werden.

## Probe von Kerner und Weller (Arzneibuch f. d. Deutsche Reich).

2 g Chininsulfat, welches bei 40—50° völlig verwittert ist, übergiesse man in einem Probirrohr mit 20 ccm destillirtem Wasser und stelle das Ganze eine halbe Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, in ein auf 60—65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probirrohr in Wasser von 15° und lasse es unter häufigem Schütteln 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann filtrire man durch ein aus bestem Filtrirpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrates in ein trockenes Probiröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von 15° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit darf nicht mehr als 4 ccm betragen.

Der Maximalammoniakverbrauch von 4 ccm, welchen diese Probe vorschreibt, ist so knapp bemessen, dass man daraus wohl die Absicht der Autoren des Arzneibuches erkennen kann, nur noch ein völlig reines Chininsulfat als officinell zuzulassen, obwohl man angesichts der folgenden Thatsachen an der praktischen Verwirklichung dieser Idee in der vorgeschriebenen Probe etwas zu zweifeln geneigt ist:

<sup>1)</sup> Vergl. L. Schaefer. Arch. Pharm. 1886. S. 844. Das. 1887. S. 64.

<sup>2)</sup> G. Kerner u. A. Weller. Arch. Pharm. 1887. S. 723.



Ein chemisch reines Chininsulfat, welches aus einem mehrmals umkrystallisirten Bisulfat hergestellt ist, liefert mit dieser Probe ein Filtrat, von welchem je nach der Natur des Filtrirpapiers die ersten 5 ccm 3,3—3,8 ccm Ammoniak zur Klarlösung gebrauchen. Die zweiten 5 ccm erfordern schon 3,8—4,1 ccm Ammoniak.

Wie erklärt sich dieses? Chininsulfat wird von Filtrirpapier je nach dessen Dicke oder Filtrirfähigkeit aus wässrigen Lösungen in wechselnder Weise absorbirt. Aus den zweiten 5 ccm des Filtrats nimmt das mit Chinin aus den ersten 5 ccm theilweise gesättigte Filtrirpapier weniger Chinin auf und steigt in Folge dessen der Ammoniakverbrauch der ersteren, und zwar, was für die Pharmakopœ-Probe bedenklich ist, bisweilen über die Maximalzahl hinaus.

Schaefer, welcher auf dieses Verhalten zuerst hinwies,<sup>1)</sup> zeigte, dass eine gesättigte Chininsulfatlösung beim Filtriren durch ein mehrfach gelegtes Filter sogar alles Chinin verlieren kann, so dass das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak nicht einmal mehr eine Trübung giebt. Derselbe empfiehlt zu solchem Zwecke die gegen Alkaloidsalze völlig indifferenten Glaswolle als Filtrirmaterial zu verwenden.

Bei Verwendung von Glaswolle braucht das Filtrat obiger Probe bei chemisch reinem Sulfat 4—4,3 ccm Ammoniak. Solche Schwankungen deuten auf geringe, nach dem zweistündigen Abkühlen der Chininsulfatlösungen noch verbleibende Uebersättigung.

Es wäre wohl zweckmässiger gewesen, bei dieser Probe Filtration durch Glaswolle und einen Maximalammoniakverbrauch von 4,5 ccm vorzuschreiben.

Man achte bei dieser Probe ferner genau auf die Abkühlungstemperatur von 15° C. Eine Erhöhung der Temperatur von 1° C. kann einen Mehrverbrauch an Ammoniak von 0,2—0,3 ccm bedingen.

Den erwähnten, bisweilen einen grossen Ausschlag im Ammoniakverbrauch der Probe hervorrufenden Umständen steht eine ziemlich schwach ausgeprägte Empfindlichkeit derselben gegen kleine Cinchonidinbeimengungen gegenüber. Die ersten Procente in das Chininsulfat einkrystallisirten Cinchonidin's werden bei der Probe so gut wie gar nicht angezeigt.

Immerhin ist die Probe mit genauer Berücksichtigung des oben Gesagten wesentlich schärfer als die der früheren Pharmakopœ.

Da sich bei allen Prüfungsmethoden des Chininsulfats, welche auf der Basis der Kerner'schen Probe stehen, zusammengemischte Gemenge der Sulfate von Chinin, Cinchonidin und Hydrochinin völlig anders verhalten wie zusammenkrystallisirte, so haben die Proben, bei welchen während des Untersuchungsganges eine völlige Auflösung der Alkaloidsulfate eintritt, wesentliche Vorzüge vor den ersteren, weil sich deren Empfindlichkeit gegen Nebenalkaloide durch Gemische chemisch reiner Sulfate der genannten Alkaloide jeweils kontroliren lässt. Von solchen Proben seien hier die Oxalat- und die Chromatprobe angeführt.

#### Schaefer's Oxalatprobe.<sup>2)</sup>

Dieselbe beruht darauf, dass Chininoxalat in Wasser viel schwerer löslich ist, wie die Oxalate der anderen Chinaalkaloide.

Chininoxalat löst sich bei 15° in 1340 Theilen Wasser,	
Hydrochininoxalat	do. 509 "
Cinchonidinoxalat	do. 140 "

1 g Chininsulfat, kryst. (resp. 0,85 g völlig ausgetrocknetes Sulfat) wird in ein kleines tarirtes Kochkölbchen gebracht und in 35 ccm dest. Wasser in der Siedehitze aufgelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 g neutralem kryst. Kaliumoxalat in 5 ccm Wasser hinzugefügt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 41,3 g gebracht. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in ein Wasserbad von 20° C., filtrirt nach Verlauf von 1/2 Stunde durch ein Glaswollbüschchen ab und fügt zu 10 ccm des Filtrates einen Tropfen Natronlauge. Es darf im Verlaufe von einigen Minuten keine Trübung entstehen, wenn das untersuchte Sulfat rein war.

Ein Chininsulfat, welches durch Ueberführung von gewöhnlichem Chininsulfat in Bisulfat und Verwandlung des letzteren in Neutralsulfat dargestellt ist (siehe oben S. 484) entspricht der Probe.

Auf Zusatz von 1 Proc. Cinchonidinsulfat zu solchem Chininsulfate entsteht im Filtrate mit Natronlauge eine Trübung.

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 1887. 320. Arch. Pharm. 1887. 1041.

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. 1887. S. 1040.

$1\frac{1}{2}$  Proc. Cinchonidinsulfatbeimischung werden auf gleiche Weise bei einem Chininsulfate erkannt, welches durch zweimalige Krystallisation von Bisulfat gereinigt war.  
 2— $2\frac{1}{2}$  Proc. Beimischung rufen dieselbe Reaktion bei einem Chininsulfat hervor, welches aus einem viermal umkrystallisirten Bisulfat gewonnen war.<sup>1)</sup>

Man ersieht hieraus

a) wie schwierig die letzten Nebenalkaloidbeimengungen aus dem Chininsulfat zu beseitigen sind, und

b) dass ein Chininsulfat, welches der Oxalatprobe genügt, im Maximum 2 Proc. Nebenalkaloide (Hydrochinin + Cinchonidin) enthält.

#### de Vrij's Chromatprobe.

Diese Probe basirt auf demselben Princip wie die Oxalatprobe. Die Sulfate werden mit Kaliumchromat in die Chromate übergeführt. Das durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser sich auszeichnende Chininchromat krystallisirt aus, die Chromate der anderen Alkaloide gehen in die Mutterlauge.

1 g Chininsulfat wird in 45 ccm kochenden Wassers gelöst und 0,25 g reines neutrales Kaliumchromat zugefügt. Die Flüssigkeit wird auf  $15^{\circ}$  C. abgekühlt. Nach einer Stunde wird das auskrystallisirte Chininchromat auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat 45 ccm beträgt. Zu 10 ccm der abfiltrirten Lauge füge man 1 Tropfen Natronlauge oder so viel, dass die Mischung gegen Phenolphthaleinpapier alkalisch reagirt.

Es soll eine klare Lösung entstehen, welche sich auch nicht trübt, wenn dieselbe auf  $50^{\circ}$  C. erwärmt wird. Eine Trübung deutet auf Verunreinigungen mit Nebenalkaloiden der Chinarinde.

Die Empfindlichkeit dieser Probe ist wohl annähernd dieselbe wie die der Oxalatprobe.

Zur Isolirung des reinen Cinchonidins aus dem mit Hülfe der Aether-, Oxalat-, Chromat- oder Bisulfatprobe von de Vrij<sup>2)</sup> aus Cinchonidin enthaltendem Chinin abgeschiedenen chininhaltigen Cinchonidin benützt man

#### Schaefer's Tetrasulfatprobe.<sup>3)</sup>

Diese Probe beruht darauf, dass Cinchonidin ein in Alkohol viel schwerer lösliches Tetrasulfat bildet als Chinin (und Hydrochinin), und dass auch die Tetrasulfate dieser Alkaloide eine ähnliche geringe Neigung zur Bildung von Doppelsalzen zeigen, wie die Bisulfate derselben:

1 g des Gemenges der freien Basen (Cinchonidin mit Chinin und Hydrochinin) werde in 9 g absolutem Alkohol und 3 g 5procentiger Schwefelsäure in einem kleinen Pulverglase gelöst. Das Auskrystallisiren des in der überschüssigen Säure schwer löslichen Cinchonidinsalzes wird durch öfteres Umschütteln und Abkühlen der Mischung unterstützt. Nach eintägigem Stehen wird abfiltrirt, die Lauge mittels einer Saugpumpe abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol tropfenweise nachgewaschen. Das ausgewaschene Salz wird an der Luft getrocknet und gewogen. Dasselbe entspricht der Formel:  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2H_2SO_4 + 2H_2O$ . Von reinem Cinchonidin gehen bei diesem Verhältnisse 0,05 g freie Base in die Lösung über.

Aus dem bei dieser Probe erhaltenen Cinchonidintetrasulfat kann man durch Ausfällung der wässerigen Lösung des Salzes mit Natronlauge chemisch reines Cinchonidin vom Schmelzpunkt  $199^{\circ}$  C. gewinnen.

**Dispensation.** Ueber die Dispensation des Chininsulfats und die technischen Recepturverhältnisse wäre Folgendes zu erwähnen: Verschreibt der Arzt eine Mixtur aus Chininsulfat und wässriger Flüssigkeit bestehend, ohne den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu bemerken, so ist es allgemeiner Gebrauch, das Chininsulfat in klarer Lösung zu verabfolgen und zwar auf je 0,05 g Chininsulfat einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, auf 0,5 g Chininsulfat 8 Tropfen, auf 1 g nur 15 Tropfen dieser Säure zuzusetzen. Treten in die Mischung saure Zuckersäfte ein, so genügt auch wohl die Hälfte der verdünnten Säure. Hierbei ist zu beachten, dass man die Säure nicht direkt auf das in die Flasche eingetragene Chininsalz auftröpft, sondern dieses zuvor

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 1887. No. 100.

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. 1886. 846.

<sup>3)</sup> Pharm. Zeitg. 1887. 97.

mit etwas Wasser oder dem vorgeschriebenen Sirup zu durchmischen hat. Im anderen Falle bildet sich aus dem Chininsalz und der Säure eine feste Masse, welche oft eine halbe Stunde Zeit beansprucht, um in das später zugesetzte Wasser in Lösung überzugehen.

Wird das Chininsulfat mit *Succus Liquiritiae*, Schleimsubstanzen (Traganth, Salep), gerbstoffhaltigen Substanzen in Mixturen verordnet, so ist es nothwendig, das Lösungsmittel in zwei Hälften zu verwenden, mit der einen Hälfte das Chininsalz unter Beihilfe der verdünnten Säure zu lösen, mit der anderen Hälfte des Lösungsmittels die vorerwähnten Substanzen zu vermischen und dann beide Flüssigkeiten zu vereinigen. Im anderen Falle bilden sich gewöhnlich klumpige oder zähe oder flockige oder fadenähnliche, höchst unappetitliche Abscheidungen.

In Pulvern wird Chininsulfat gemeiniglich mit Zucker vermischt. Hierbei ist es nothwendig, die Mischung unter nur leisem Drucke des Pistills auszuführen. Bei starkem Druck setzt sich das Chinin mit dem Zucker wie Harz an die Reibfläche und ist dann schwer von dieser abzustossen.

In Pillen mit Extrakten resultirt in den allermeisten Fällen eine bröckelige Masse, aus welcher sich Pillen kaum formiren lassen. Dieser Uebelstand wird leicht gehoben durch Zusatz einer geringen Menge Säure, z. B. auf 1,0 g Chininsulfat circa 5 Tropfen Salzsäure oder 0,3 g Weinsäure. Ausserdem ist ein Zusatz von einigen Tropfen Glycerin sehr geeignet, der Masse Plasticität zu verleihen. Auf 10,0 g Pillenmasse nehme man 5 Tropfen Glycerin.

Das beste Geschmackskorrigens für Chinin ist Kaffeeaufguss oder Chloroform.

Die hypodermatische Anwendung ist vielfach versucht worden, jedoch erfolgt in vielen Fällen Schmerzhaftigkeit der Injektionsstelle, nicht selten auch Entzündung und Abscedirung oder Schorfbildung derselben. Die Injektionslösung besteht aus 1,0 g Chininsulfat, 9,0 g destill. Wasser und soviel (5) Tropfen Salzsäure, als innerhalb 5 Minuten ausreichen, das Chininsalz in Lösung zu bringen. Zu diesen hypodermatischen Injektionen ist *Chininum hydrochloricum* viel geeigneter und zuträglicher.

Dosen für Klysma sind in Grammen 0,2—0,5—1,0, für ein Suppositorium 0,25—0,5 (Ol. Cacao 4, Cera flava 1), gegen Askariden besonders hilfreich. Zu Einspritzungen in die Nase (bei Heufieber) 1,0 auf 500,0 Wasser.

**Wirkung, Anwendung und Dosirung.** Chinin ist ein heftiges Gift für die niedersten thierischen Organismen (Infusorien). Es wirkt toxisch auf Insekten und kleinere Thiere.

Chinin hat ferner faulnisswidrige, gährungshemmende Eigenschaften, doch ist seine Wirkung gegen Bakterien und Gährungspilze eine verhältnissmässig schwächere als gegen animalische Organismen. Es hemmt die Weiterentwicklung von Pilzvegetationen in Lösungen, welchen 1—8 pro Mille Chininsalz beigelegt ist.

Beim Menschen bewirken kleine Gaben innerlich vermehrte Sekretion des Magensaftes, daher Beförderung der Verdauung. Ferner wird durch dieselben Steigerung des Blutdrucks herbeigeführt. Grössere Gaben bewirken Herabsetzung der Körpertemperatur, und zwar tritt die antipyretische Wirkung viel leichter beim fieberkranken als beim gesunden Menschen ein. Grössere Chiningaben rufen Verkleinerung der Milz hervor; sie wirken ferner auf das Gehirn, indem sie einen Zustand veranlassen, welchen man als „Chininrausch“ bezeichnet. Dieser zeigt sich in Schwindel, Ohrensausen, Betäubung und Schlafsucht.

Grosse Chiningaben wirken auf das Herz und zwar blutdruckvermindernd. Nach dem Gebrauche von Chinin bemerkt man häufig Schweisse und Hautausschläge. Solche Ausschläge zeigen sich besonders häufig in Chininfabriken bei Arbeitern, welche mit chinaalkaloidhaltigen Dämpfen, Lösungen oder Staub in Berührung kommen. Diese Exantheme beginnen gewöhnlich mit einer Knötchenbildung im Gesicht und an den Armen und einer Anschwellung der Augenlider und Genitalien. Bei der Weiterentwicklung solcher, oft langwieriger Ausschläge bilden sich Krusten oder Schrunden.

Die ausgezeichneten Erfolge des Chinins bei einer grossen Anzahl von Krankheiten und die verhältnissmässig geringe Giftigkeit desselben räumen diesem Medikamente eine der ersten Stellen im Arzneischatze ein.



Seine Hauptanwendung findet es bei Malariakrankheiten, und ist das Chinin bis jetzt das einzige Mittel geblieben, welches eine spezifische, heilende Wirkung bei Sumpf- und Wechselfiebern zeigt. — Auch gegen die Nachkrankheiten des Wechselfiebers (Milztumoren) wird Chinin mit bestem Erfolge gegeben. — Eine grosse Beachtung hat das Chinin in den letzten Jahren als prophylaktisches Mittel gegen die Malaria gefunden.

Die therapeutische Anwendung des Chinins erstreckt sich weiterhin auf eine ganze Reihe von krankhaften Zuständen: Bei allen Krankheiten, welche mit Fieber verbunden sind, wird es als Antipyreticum verwendet, besonders bei Typhus, Puerperalfieber, hektischem Fieber, Pneumonien u. a. m. Dosis pro die 0,75—1,5 g und mehr. Es findet ferner Verwendung als antiseptisches Mittel bei Halsentzündungen, Diphtherie, Augenentzündungen, ferner als Mittel gegen Parasiten.

Als Tonicum wird es meistens in Form des Tannates angewendet.

Der Verkauf von Chininsalzen zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Chininum tannicum.

Chinintannat. Gerbsaures Chinin. Tannate de quinine. Tannate of quinia.

Gelblich weisses, amorphes, geruchloses Pulver von sehr schwach bitterem und kaum zusammenziehendem Geschmacke, in 100 Th. 30 bis 32 Th. Chinin enthaltend. In Wasser ist Chinintannat nur wenig, etwas mehr in Weingeist löslich. Jede dieser Lösungen wird durch Eisenchloridlösung blauschwarz gefärbt.

Der mit Hilfe von Salpetersäure durch Schütteln und darauf folgendes Filtriren bereitete, wässrige Auszug des Chinintannats (1 = 50) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Silbernitrat- und durch Baryumnitratlösung nicht sofort getrübt.

1 g Chinintannat, in 4 ccm Wasser suspendirt, mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, und die Mischung dreimal mit je 7 ccm Aether ausgeschüttelt, liefere nach dem Verdunsten der abgehobenen ätherischen Schicht und Trocknen des Rückstandes bei 100° mindestens 0,3 g Chinin. Wird das aus einer grösseren Menge Chinintannat in obiger Weise abgeschiedene Chinin in Chininsulfat übergeführt, so muss das letztere in seinem Verhalten der für dieses Salz vorgeschriebenen Probe entsprechen.

1 g Chinintannat darf, bei Luftzutritt erhitzt, einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Darstellung.** Wenn man Lösungen von Chininsalzen mit solchen von Gerbsäure versetzt, so erhält man Niederschläge von gerbsaurem Chinin, und zwar kann die Ausfällung des Chinins ziemlich vollständig sein bei Zusatz verschiedener Mengen von Tannin, d. h. der durch Zusatz einer gewissen Menge von Gerbsäure gebildete Niederschlag von Chinintannat hat die Fähigkeit, weitere Quantitäten von Gerbsäure auszufällen. Will man daher ein Chinintannat von gleicher Zusammensetzung erlangen, so muss man sich streng an bestimmte gleiche Verhältnisse halten. Man stellt das Chinintannat aus dem

Sulfat dar und bringt letzteres durch Zusatz von etwas Säure in Lösung, um zu grosse Verdünnungen bei der Ausfällung zu vermeiden. Da das gebildete Tannat etwas Schwefelsäure mitreisst und das Arzneibuch einen Schwefelsäuregehalt des Präparates untersagt, so empfiehlt es sich, die Ansäuerung durch Zusatz von Essigsäure zu bewirken. Man verfährt wie folgt:

1 Th. Chininsulfat werde in 30 Th. kaltem destillirtem Wasser, welchem man etwas Essigsäure zusetzt, gelöst. In diese Lösung wird in dünnem Strahle eine solche von 1,8 Th. Tannin in 18 Th. kaltem destillirtem Wasser eingerührt. Es werde hierauf der grössere Theil der überschüssigen Säure durch sehr langsamen Zusatz von Ammoniak unter beständigem Rühren abgestumpft. Dann lasse man die Mischung an einem kalten Orte stehen, damit der Niederschlag sich absetze. Diesen sammle man auf einem Filter und wasche ihn wiederholt mit einer kleinen Menge kaltem Wasser. Hierauf wird der Niederschlag abgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet. Bei einer Wärme von über 40° C. tritt leicht eine Schmelzung des feuchten Tannats ein, wodurch dasselbe braun wird. Das getrocknete Chinintannat wird zu feinem Pulver zerrieben.

**Eigenschaften.** Das officinelle Chinintannat bildet ein gelblich-weisses, amorphes, geruchloses Pulver von sehr schwach bitterem, etwas adstringirendem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, in Weingeist etwas leichter löslich. In kochendem Wasser löst es sich leichter, in heissem Weingeist sehr leicht auf. Das officinelle Chinintannat enthält 30 bis 32 Proc. Chinin. Es entspricht dieses annähernd der Formel:  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_{14}H_{10}O_6$ .

**Aufbewahrung.** Das Präparat werde in gut verschlossenem Glasgefässe im Dunkeln aufbewahrt.

**Prüfung.** 1) Kleine Mengen des Präparates geben, mit kaltem Wasser oder Weingeist geschüttelt, Lösungen, welche auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid blauschwarz gefärbt werden. Beim Kochen mit Wasser oder Weingeist erhält man Lösungen, welche mit demselben Reagens Niederschläge von Eisentannat ergeben.

2) „Der mit Hülfe von Salpetersäure durch Schütteln und darauf folgendes Filtriren bereitete, wässrige Auszug des Chinintannats (1:50) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, durch Silbernitrat und durch Baryumnitratlösung nicht sofort getrübt.“

Dies ist sehr unklar ausgedrückt. Wahrscheinlich wollten die Verfasser des Arzneibuches sagen, dass der aus Chinintannat durch Schütteln mit salpetersaurem Wasser bereitete Auszug u. s. w. In diesem Falle wäre noch die dem Wasser zugesetzte Salpetersäuremenge anzugeben gewesen.

Das Verlangen, dass durch Baryumnitratlösung nicht sofortige Trübung entstehe, ist nicht sehr präzise gefasst und überdies ganz unzweckmässig; denn das aus einer Lösung von Chininsulfat gefällte Tannat ist immer schwefelsäurehaltig, ausserdem schadet ein gewisser Schwefelsäuregehalt des Chinintannats gar nichts. Man prüfe wie folgt:

Zu 1 g Chinintannat füge man 50 ccm destillirtes Wasser und 10 Tropfen Salpetersäure. Man schüttelt einige Zeit und füge einigen ccm des Filtrats eine entsprechende Menge Schwefelwasserstoffwasser bez. Silbernitrat- bez. Baryumnitratlösung zu. Schwefelwasserstoffwasser darf keine Veränderung bewirken (Abwesenheit gewisser Metalle; Verunreinigungen des Präparats mit Kupfer- oder Bleisalzen z. B. geben zu schwarzen Färbungen oder Fällungen Veranlassung). Silbernitratlösung soll höchstens eine Opalescenz hervorrufen. Eine leichte Trübung auf Zusatz von Baryumnitratlösung ist zulässig.

3) 1 g Chinintannat werde auf dem Platinbleche verbrannt. Es darf kein wägbarer Rückstand bleiben (anorganische Beimengungen).

4) Man suspendire 1 g Chinintannat in einem schlanken, graduirten Cylinder in 4 ccm Wasser. Hierauf versetze man mit 2 ccm Natronlauge, sowie mit 7 ccm Aether und durchschüttle die Mischung. Nach der Trennung der beiden Schichten hebe man mittels einer Pipette die obere ab und verdunste dieselbe in einem tarirten Schälchen. In gleicher Weise mache man 2 weitere äthe-

rische Auszüge mit je 7 ccm Aether. Den Rückstand der 3 Aetherauszüge trockne man bei 100° C. aus; derselbe wiege mindestens<sup>1)</sup> 0,3 g.

Zur Beurtheilung der Reinheit des in dem Tannat enthaltenen Chinins nehme man eine etwas grössere Menge von Chinintannat, etwa 6 g, in Arbeit und verfähre zur Isolirung des darin enthaltenen Chinins genau nach obigen Verhältnissen. Das dabei erhaltene Chinin löse man unter mässigem Erwärmen in der 20fachen Menge Weingeist auf und neutralisire die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure. Hierauf verdunste man den Weingeist und verfähre mit dem im Rückstande bleibenden Chininsulfat, wie bei *Chininum sulfuricum* unter Prüfung angegeben.

**Anwendung.** Das Chinintannat vereinigt in sich die Wirkungen des Chinins und der Gerbsäure, lässt aber die des Chinins nur langsam sich entwickeln. Daher eignet sich diese Chininverbindung da, wo man eine allmähliche, also roborirende Wirkung des Chinins beabsichtigt. In Fällen, in welchen eine schnelle Chininwirkung erwünscht ist, wird es nicht gegeben. Als Roborans, bei Diarrhöe, gegen Nachtschweiss giebt man es zu 0,2–0,5 g dreimal täglich in Pulvern oder Pillen. Aeusserlich hat es in Haarpomaden als Mittel gegen das Haarausfallen Anwendung gefunden.

**Chininum tannicum insipidum.** Ueber die Darstellung des von Rozsnyay zuerst angegebenen geschmacklosen Chinintannats, welches Aufnahme in die Pharm. Hungarica II. gefunden hat, vergl. Pharm. Ztg. 1888. 439. No. 59.

Der Verkauf von Chininsalzen zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Chloralum formamidatum.

Chloralformamid. Chloralamid. Chloralamide. Chloralformamide.

Weisse, glänzende, geruchlose Krystalle von schwach bitterem Geschmacke, bei 114 bis 115° schmelzend, langsam in etwa 20 Th. kaltem Wasser, sowie in 1,5 Th. Weingeist löslich. — Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Die Lösung von Chloralformamid in Weingeist (1=10) darf blaues Lackmuspapier nicht röthen und sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Erhitzt, sei Chloralformamid flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 4,0 g. Grösste Tagesgabe 8,0 g.

**Geschichtliches.** Unter dem Namen „Chloralamid“ wurde 1889 eine, von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering zum Patent angemeldete Verbindung von Chloral mit Formamid durch v. Mering, Reichmann, Hagen und Hüfler als Schlafmittel empfohlen. Das Arzneibuch hat diese Verbindung unter dem zutreffenderen Namen „Chloralum formamidatum“ aufgenommen. Die homologe Verbindung Chloralacetamid war schon lange bekannt und zwar von Jacobsen dargestellt und von Schiff, Wallach u. A. studirt worden.

<sup>1)</sup> Nach Kinzel (Pharm. Ztg. 1893. 25.) soll es nicht möglich sein, nach der Vorschrift des Arzneibuches ein Chinintannat mit mehr als 25–26 Proc. Chiningehalt darzustellen.



**Darstellung.** Dieselbe geschieht einfach durch Vereinigung gleicher Moleküle wasserfreien Chlorals (nicht Chloralhydrat) und Formamid. Ueber Chloral s. unter Chloralhydrat.

Formamid  $\text{H} \cdot \text{CONH}_2$  ist das Amid der Ameisensäure und wird technisch durch Erhitzen von Ammoniumformiat (ameisensaurem Ammon) unter Druck auf  $230^\circ$  gewonnen:



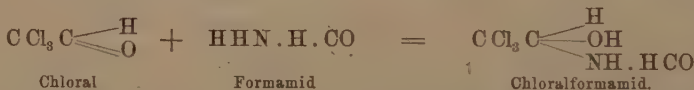
Es ist eine fast farblose, sirupartige (der officin. Milchsäure äusserlich ähnliche) Flüssigkeit, welche bei  $192\text{--}195^\circ$  unter theilweiser Zersetzung destillirt.

Man mischt bei kleineren Mengen in einem Krystallisirschälchen, bei grösseren Mengen in einer Porzellanpfanne 147 Th. wasserfreies Chloral und 45 Th. Formamid bei gewöhnlicher Temperatur zusammen. Beide Flüssigkeiten zeigen zunächst keine Neigung, sich mit einander zu verbinden, nach kurzem Umrühren jedoch wird die Mischung unter erheblicher Selbsterwärmung klar. Man stellt sie nun wohlbedeckt einige Zeit zur Seite.

Ist sie nach dem Erkalten auf mittlere Temperatur nicht freiwillig krystallinisch erstarrt, so zwingt man sie zum Krystallisiren durch Reiben („Kitzeln“) mit einem Glasstabe. Hat man krystallisiertes Chloralformamid zur Hand, so kann man das Krystallisiren durch Eintragen eines kleinen Kryställchens sehr beschleunigen. Auch das Festwerden der flüssigen Mischung erfolgt unter Abgabe von Wärme. Die völlig erkaltete und fest gewordene Masse krystallisirt man schliesslich aus Wasser oder 30procentigem Alkohol mit der Vorsicht um, dass man eine Erwärmung über  $60^\circ \text{C}$ . hinaus sorgfältig vermeidet.

Die Darstellung im pharmaceutischen Laboratorium ist nicht rentabel wegen der in den Mutterlaugen verbleibenden beträchtlichen Antheile. Sie empfiehlt sich jedoch zu Übungszwecken. In diesem Falle sollte man aber, da das wasserfreie Chloral doch bezogen werden wird,<sup>1)</sup> gleich auch andere Derivate, z. B. Chloralhydrat, Chloralalkoholat darstellen.

Der chemische Vorgang besteht einfach darin, dass sich Chloral und Formamid unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms zu Chloralformamid vereinigen:



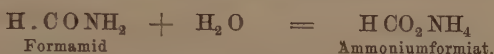
**Eigenschaften.** Das Chloralformamid bildet schneeweisse, glänzende, weisse Kryställchen. Es schmilzt bei  $114\text{--}115^\circ$  und zerfällt bei dem Versuche, es zu destilliren, in seine Komponenten, d. i. Chloral und Formamid. Es löst sich langsam in etwa 20 Th. kalten Wassers, rascher in etwa 1,5 Th. Alkohol. Das Auflösen in Wasser darf höchstens durch sehr mässige Erwärmung unterstützt werden, da die wässrige Lösung schon wenig über  $60^\circ$  hinaus unter Rückbildung von Chloral und Formamid zerlegt wird. Die Formel des Chloralformamids ist  $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{HCONH}_2$ , das Mol.-Gewicht ist  $= 196,5$ .

Eine eigentliche Identitätsreaktion für dieses Präparat giebt es zur Zeit noch nicht. Die Angabe des Arzneibuches: „Die Krystalle geben beim Erwärmen mit Natronlauge eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung“ trifft auch für das Chloralhydrat zu, welches sich übrigens durch seinen eigenthümlichen Geruch und durch die leichte Löslichkeit in Wasser von dem Chloralformamid unterscheidet. Durch diese Reaktion wird daher lediglich die Gegenwart von Chloral in irgend einer Form nachgewiesen. Dagegen fehlt es an einem einfachen Hilfsmittel, das Vorhandensein des Ameisensäurerestes festzustellen. Von anderer Seite ist in dieser Beziehung mit Unrecht

<sup>1)</sup> Man halte das wasserfreie Chloral nicht längere Zeit vorrätig, sondern verarbeite es bald, da es — bisweilen sehr rasch — in die „porzellanartige Modifikation“ übergeht.

Werth darauf gelegt worden, dass bei dem Erwärmen mit Natronlauge zugleich Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, als Zersetzungsprodukt des zurückgebildeten Ammoniumformiates. Ammoniakentwicklung tritt unter diesen Bedingungen auch bei anderen — und gerade als Schlafmitteln empfohlenen — Chloralderivaten, z. B. bei dem Chloralamid und dem Chloralammonium ein. Ein sichereres Kennzeichen wäre die Entwicklung von Kohlenoxyd beim Erwärmen mit konc. Schwefelsäure. Indessen müssen wir hiervon aus mehrfachen Gründen abrathen.

Das Charakteristische des Chloralformamides besteht eben darin, dass es eine (ziemlich lose) Verbindung von Chloral mit Formamid ist. Alle Veränderungen, welche für das Chloral und das Formamid bekannt sind, werden daher auch für die Verbindung beider zutreffen. Dahin gehören z. B. die leichte Spaltbarkeit des Chlorals in Chloroform und die Ueberführung des Formamides in Ammoniumformiat unter dem Einflusse von ätzenden Alkalien.



Das Chloralformamid enthält nach seiner Bereitung und nach seiner Formel 76,6 Proc. wasserfreies Chloral und 23,4 Proc. Formamid.

**Prüfung.** Das Formamid bilde weisse, geruchlose Krystalle, welche in etwa 20 Th. kaltem Wasser löslich sind. (Chloralhydrat bildet durchsichtige Krystalle, welche stechend riechen und sehr leicht in Wasser löslich sind.)

Die Lösung von Chloralformamid in 9 Th. Weingeist darf blaues Lackmuspapier nicht röthen (freie Ameisensäure, Salzsäure als Zersetzungsprodukte des Präparates). Die wässrige Lösung reagirt ganz schwach sauer. — Die nämliche alkoholische Lösung soll sich auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht sofort verändern. Eine weisse Trübung könnte von Salzsäure (in einem zersetzten Präparate), aber auch von freiem Formamid herrühren, doch würde sich diese Verunreinigung schon durch das Sinken des Schmelzpunktes zu erkennen geben. Die Beobachtung ist sofort anzustellen, da nach einiger Zeit in der mit Silbernitrat versetzten alkoholischen Lösung auch bei reinen Präparaten eine röthliche Färbung in Folge Reduktion des Silbernitrates eintritt.

Erhitzt, sei Chloralformamid flüchtig (Rückstand: unorganische Verunreinigungen), ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln. Diese Prüfung bezieht sich auf eine Verwechslung mit Chloralalkoholat, oder Urethan, welche beide beim Erhitzen Weingeist abspalten und daher leicht entzündliche Dämpfe von Alkohol abgeben. Die Fassung des Arzneibuches ist nicht ganz korrekt; es müsste heissen: Chloralformamid entwickle beim Erhitzen nicht leicht entzündliche Dämpfe, denn brennbar sind die Dämpfe des Chloralformamides, wie der Versuch lehrt, ohne allen Zweifel. Man kann bei einiger Aufmerksamkeit nebeneinander die brennbaren Dämpfe des Chlorals und der Cyanwasserstoffsäure beobachten.

**Aufbewahrung.** Vorsichtig! Gegen Licht ist das Chloralformamid, soweit die Erfahrungen bis jetzt reichen, nicht empfindlich.

**Anwendung.** Chloralformamid wird als Schlafmittel benutzt. Seine Wirkung beruht auf dem Umstande, dass es in der Blutbahn in Chloral und Ammoniumformiat gespalten wird. Als Vorzug vor dem Chloralhydrat wird ihm nachgerühmt, dass es die Athmung und Herzthätigkeit nicht beeinflusst, den Blutdruck nicht herabsetzt und die Verdauung nicht stört, was jedoch nach Langgaard nur in bedingtem Maasse der Fall ist. Die schlafbringende Dosis ist 1—2—3 g. Das Arzneibuch giebt als grösste Einzelgabe 4 g, als grösste Tagesgabe 8 g an.

Ausgeschieden wird das Chloralformamid, ebenso wie das Chloralhydrat, als Urochloralsäure, s. unter Chloralhydrat.

Lösungen von Chloralformamid in Wasser sind aus den angeführten Gründen ohne Erwärmung darzustellen.

Der freihändige Verkauf von Chloralformamid ist den Apotheken und Drogenhandlungen untersagt. Recepte, welche Chloralformamid enthalten, dürfen ohne jedesmal erneute ärztliche Verordnung nur dann wiederholt abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge des Chloralformamids nicht mehr als 4 g oder die bestimmungsmässige Einzelgabe nicht mehr als 2 g beträgt.

## Chloralum hydratum.

Chloralhydrat. Trichloraldehyd-Hydrat. Hydras chloralis. Hydrate de chloral.  
Chloral. Chloral-hydrate. Hydrate of chloral.

Trockene, luftbeständige, farblose, durchsichtige, bei  $58^{\circ}$  schmelzende Krystalle von stechendem Geruche, schwach bitterem, ätzendem Geschmacke, leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff löslich, in 5 Th. Chloroform sich langsam lösend. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 cem Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röthen, und durch Silbernitratlösung nicht sofort verändert werden. Erhitzt, sei Chloralhydrat flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 3,0 g. Grösste Tagesgabe 6,0 g.

**Geschichtliches.** Chloral und Chloralhydrat wurden 1832 von Liebig bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt; Dumas ermittelte 1834 die Zusammensetzung des Chlorals, Städel er zeigte, dass dasselbe auch bei der Destillation von Stärke mit Braunstein und Salzsäure entstehe. 1869 erkannte O. Liebreich in dem Chloralhydrat ein sicheres Schlafmittel.

Man beachte, dass man in der Chemie unter Chloral stets die wasserfreie Verbindung  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$  versteht, während deren Hydrat  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  stets als „Chloralhydrat“ bezeichnet wird. Die unter Medicinern übliche Gewohnheit, das Chloralhydrat schlechtweg als Chloral zu bezeichnen, ist ein verwerflicher Missbrauch.

**Darstellung.** Dieselbe erfolgt fabrikmässig, und zwar zur Zeit lediglich nach dem Liebig'schen Verfahren; dasjenige von Städel er hat sich in die Praxis Eingang nicht zu verschaffen vermocht. Die Darstellung im pharm. Laboratorium ist unlohnend und selbst als Uebungspräparat nur dann zu empfehlen, wenn alle nothwendigen Apparate und Vorrichtungen vorhanden sind und dem Arbeitenden die nöthige Erfahrung zur Seite steht. — Dagegen ist es unbedingt zweckmässig, wasserfreies Chloral zu kaufen und zu Uebungszwecken dasselbe in die bekannteren Additionsprodukte (s. w. unten) überführen zu lassen.

Die Darstellung beruht darauf, dass durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol zunächst Chloralalkoholat und aus diesem wasserfreies Chloral erzeugt wird, welches letztere man durch Zusatz berechneter Mengen Wasser in Chloralhydrat überführt.

Man leitet getrocknetes Chlorgas in absoluten Alkohol, und zwar zunächst unter guter Kühlung, um die anderenfalls eintretende stürmische Reaktion zu mässigen. Das Chlor wirkt auf den Alkohol unter Freimachen von Salzsäure ein, welche in einem



vorgelegten Absorptionsgefäße durch Auffangen in Wasser unschädlich gemacht wird. Man setzt das Einleiten von Chlor in der Kälte so lange fort, bis Salzsäure nicht mehr entweicht. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird die Einleitung von Chlor unter allmählicher Steigerung der Temperatur, zuletzt bis auf fast 100°, wobei nun wiederum Salzsäure entweicht, so lange fortgesetzt, bis das Reaktionsprodukt sich fast klar in Wasser auflöst. Das Einleiten von Chlor muss ohne Unterbrechung geschehen und dauert auch bei kleineren Mengen mehrere Tage.

Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Chloralalkoholat, welches sich durch Vereinigung des gebildeten Chlorals mit noch vorhandenem, unverändertem Alkohol gebildet hatte.

Man behandelt (schüttelt) dieses Produkt wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure, welche den Alkohol aufnimmt, und gewinnt durch Destillation das bei 94° siedende wasserfreie flüssige Chloral, welches durch Rektifikation über Calciumkarbonat entsäuert bez. rein erhalten wird.

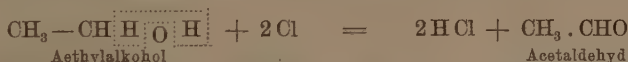
Zur Ueberführung des wasserfreien Chlorals in Chloralhydrat fügt man unter Umrühren zu 147,5 Th. Chloral in mehreren Portionen rasch hinter einander 18 Th. Wasser (auf 100 Th. Chloral = 12,2 Th. Wasser). Unter Selbsterwärmung wird das Wasser vom Chloral unter Bildung von Chloralhydrat aufgenommen. Man giesst die noch warme Flüssigkeit in flache Porzellanschalen (oder Glaschüetten) und lässt sie in diesen erstarren, wobei man die Gefäße mit Glasplatten bedeckt, um Verluste durch Verdampfen nach Möglichkeit zu verhüten.

Die erhaltene Krystallmasse verwandelt man durch Umkrystallisiren aus Benzin in die beliebten trockenen Krystalle.

Als Nebenprodukte entstehen bei der Chloralдарstellung eine grosse Reihe gechlorter Produkte; Aethylchlorid  $C_2H_5Cl$ , Aethylenchlorid  $CH_2=CHCl_2$ , Äthylenchlorid  $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ , Trichloräthan  $CH_3 \cdot CCl_3$ , Chlorkohlenoxyd  $COCl_2$ , und andere noch nicht genau gekannte chlorirte Produkte.

**Vorgang.** Der innere Vorgang der Chloralдарstellung ist keineswegs bis in alle Punkte aufgeklärt. Für unsere Zwecke wird es indessen genügen, nachstehenden Verlauf aufzunehmen:

Aethylalkohol wird durch die Einwirkung von Chlor in der Kälte zunächst zu Acetaldehyd oxydirt:



und das gebildete Acetaldehyd alsdann durch die weitere Einwirkung von Chlor in Chloral übergeführt



Das gebildete Chloral verbindet sich mit vorhandenem Wasser zu Chloralhydrat, mit vorhandenem Alkohol zu Chloralalkoholat



**Eigenschaften.** Das officinelle Chloralhydrat bildet luftbeständige, trockne, farblose, durchsichtige, rhomboidale Krystalle von aromatischem, wenig stechendem Geruche und bitterlichem, etwas unangenehmem, ätzendem Geschmacke. Es löst sich leicht in Wasser (1½ Th.) ohne vorhergehende Veränderung seiner Form, es löst sich auch leicht in Amylalkohol, Weingeist und Aether, weniger in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ist langsam löslich in 5 Th. kaltem Chloroform<sup>1)</sup>, fast unlöslich in Terpentinöl. Mit Kampher gemischt, geht es mit diesem eine dickflüssige, in Wasser unlösliche Verbindung ein. Bei etwa 58° schmilzt es zu einer klaren farblosen Flüssigkeit (von circa 1,575 spez. Ge-

<sup>1)</sup> Die Angabe über die Unlöslichkeit des Chloralhydrats in Chloroform, s. Pharm. Germ. II., war unzutreffend.

wicht), welche bis auf 30° abgekühlt Krystalle abscheidet, weiter erkaltet zu einer festen weissen krystallinischen, dem Walrat ähnlichen Masse erstarrt. Bei 94° beginnt es zu sieden und verflüchtigt sich vollständig. Mit verdünnter Aetzalkalilösung geschüttelt, trennt sich die Mischung in 2 Schichten, von welchen die untere aus Chloroform (71—72 Proc.), die obere, allmählich klar werdende, aus Natrium- oder Kaliumformiat, in Wasser gelöst, besteht (man vergl. unter Theoretisches). Die wässerige Lösung unterliegt einer allmählichen Zersetzung in Salzsäure und Dichloraldehyd. Daher reagiren die wässerigen Chloralhydratlösungen kurze Zeit nach ihrer Darstellung sauer. In der weingeistigen Lösung bildet sich allmählich Chloralalkoholat, welches eine abweichende physiologische Wirkung äussert. Ein an der Luft feucht werdendes Chloralhydrat ist meist mit Schwefelsäure verunreinigt. Während das Chloralhydrat sich, ohne seine Form zu ändern, in Wasser löst, wird Chloralalkoholat zunächst ölähnlich flüssig und löst sich erst dann im Wasser.

**Aufbewahrung und Dispensation.** Da das im Tages- und Sonnenlichte aufbewahrte Chloralhydrat eine saure Reaktion annimmt, da es ferner schon bei mittlerer Temperatur einigermassen flüchtig ist, so ist eine Aufbewahrung in gut geschlossenen Glasgefässen und am schattigen Orte nothwendig. Da Korkstopfen zerfressen werden, so sind als Aufbewahrungsgefässe Gläser mit Glasstopfen zu wählen. Werden vom Arzte wässerige Lösungen verordnet, so dürfen dieselben nie mit warmem Wasser hergestellt werden, weil warmes Wasser stärker zersetzend einwirkt. Ebenso dürfen aus den angeführten Gründen keine wässerigen, und niemals weingeistige Lösungen des Chloralhydrats vorrätig gehalten werden. Lösungen von Chloralhydrat mit Borax in Wasser müssen ohne Erwärmung bereitet werden.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch an, dass die Krystalle beim Erwärmen mit Natronlauge eine trübe, unter Abscheiden von Chloroform sich klärende Lösung geben. Diese Erscheinung, über deren Verlauf weiter unten nachzulesen ist, tritt natürlich auch in der wässerigen Lösung ein; ausserdem aber kann die Zersetzung des Chlorals nicht nur durch ätzende Alkalien, sondern auch schon durch kohlen saure Alkalien, ja sogar durch Borax bewirkt werden. — Eine andere Identitätsreaktion beruht auf der Bildung eines Silber spiegels: Man vermischt in einem Probirrohre 10 Tropfen Silbernitratlösung mit 15 cem Wasser, fügt etwa 0,1 g Chloralhydrat hinzu, löst und mischt durch sanftes Schwenken und setzt nun eine Spur Ammoniak hinzu. Zieht man das Rohr jetzt einige Male durch eine Flamme, so scheidet sich ein prachtvoller Silberspiegel ab. (Die gleiche Erscheinung zeigen zwar auch andere Aldehyde, aber nicht in der leichten und sicheren Weise wie das Chloralhydrat.)

Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 cem Weingeist darf blaues Lackmuspapier erst beim Abtrocknen schwach röthen und durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden. Wässerige Chloralhydratlösungen zeigen stets schwach saure Reaktion, daher wird die Prüfung auf Säuren (Salzsäure, Trichlor-essigsäure) in der alkoholischen Lösung vorgenommen. Tritt in der alkoholischen Lösung durch Silbernitrat sofort eine Veränderung (weissliche Trübung oder bräunliche Reduktion) ein, so liegen zersetzte Präparate vor.

Erhitzt, sei Chloralhydrat flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln. Diese Prüfung richtet sich gegen eine Verunreinigung durch Chloralalkoholat oder Urethan, welche beide beim Erhitzen leicht brennbare Alkoholdämpfe abgeben. Die Fassung des Arzneibuches ist auch hier nicht ganz zu treffend, weil Chloralhydrat beim Erhitzen auf dem Platinblech in der That brennbare Dämpfe giebt; es hätte daher heissen müssen: ohne leicht entzündliche Dämpfe zu entwickeln.

**Wirkung und Anwendung.** Chloralhydrat wirkt gährungs- und fäulniswidrig. In der 5procentigen wässerigen Lösung lassen sich Pflanzen oder Thiere ausgezeichnet konserviren. In Substanz oder concentrirter Lösung wirkt es reizend, auf Wunden und Schleimhäute ätzend.

Innerlich (am besten in verdünnter Lösung, welche keine Magenbeschwerden verursacht) bewirkt es in Gaben von etwa 2 g beim Menschen ruhigen Schlaf. Der Schlaf wird erzwungen, daher ist Chloralhydrat ein Narcoticum. Bei Herzkranken sind grosse Dosen von Chloralhydrat, bez. dieses überhaupt zu vermeiden. Grösste Einzelgabe 3,0 g. Grösste Tagesgabe 6,0 g.

Nach toxischen Dosen erfolgt der Tod schliesslich durch Herzlähmung. Antidot: Excitantien (Kaffee, Cognac etc.), künstliche Respiration, Hautreize, subkutan Strychnin.

Die Ausscheidung des Chlorals erfolgt durch den Urin und zwar — ob zum Theil oder gänzlich, ist noch unentschieden — als Urochloralsäure  $C_2H_3Cl_3O_6$ ; der Harn ist in Folge der Anwesenheit der letzteren linksdrehend und reduziert die Fehling'sche Lösung.

**Chloralum hydratum fusum.** Erwärmt man Chloralhydrat zum Schmelzen und giesst es dann in  $\frac{1}{2}$  cm hoher Schicht in eine Glasschüvette aus, so erhält man krystallinische Tafeln von walratartigem Aussehen. Diese Form des Chloralhydrates scheint eine isomere Modifikation zu sein. Sie wirkt energischer wie das krystallisirte Chloralhydrat, ist übrigens nach dem Wortlaute des Arzneibuches nicht officinell.

Der Apotheker hüte sich, in Folge mangelhafter Verschreibung (als *Hydr. chlor.* = Hydras chloralis) Chloralhydrat und Hydrargyrum chloratum mit einander zu verwechseln.

Arzneien, welche Chloralhydrat enthalten, dürfen nur auf jedesmal erneute ärztliche Verordnung abgegeben werden.

**Theoretisches.** Chloral wasserfreies, = Trichloraldehyd  $CCl_3CHO$  wird, wie schon bemerkt, durch Behandlung der beim Chloriren des Alkohols resultirenden Produkte mit concentrirter Schwefelsäure und darauffolgende Destillation gewonnen.

Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Siedep.  $94^\circ C$ .

Beim blossen Stehen, schneller beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, geht es in die weisse, porzellanartige Modifikation, in Parachloral oder Metachloral (wahrscheinlich = Trichloral  $[CCl_3CHO]_3$ ) über. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, kann aber durch Destillation wieder in gewöhnliches Chloral zurückverwandelt werden. — Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure geht Chloral in Chloralid  $C_3H_2Cl_6O_3$  über, Schm.-P. 114—115°, Siedep.  $268^\circ$ .

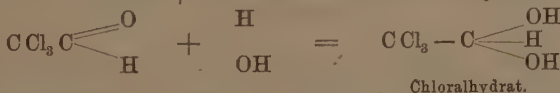
Durch Oxydation wird es in Trichloressigsäure übergeführt. S. *Acidum trichlo-aceticum*. S. 212.

Durch Einwirkung von ätzenden und kohlensauen Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure gespalten:

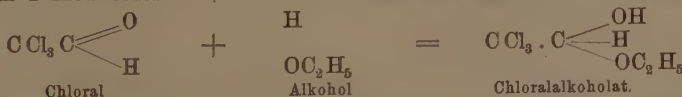


Mit den übrigen Aldehyden theilt das Chloral die Eigenschaft der Additionsfähigkeit: Unter Auflösung der doppelten Bildung des Sauerstoffatoms der Aldehydgruppe werden eine Reihe von Substanzen chemisch gebunden. Es entsteht z. B.

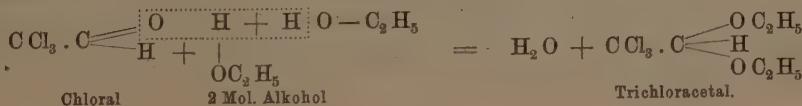
1) Aus Chloral + Wasser = Chloralhydrat:



2) Aus 1 Mol. Chloral + 1 Mol. Alkohol = Chloralalkoholat:



3) Aus 1 Mol. Chloral + 2 Mol. Alkohol unter Wasser-Austritt = Trichloracetal:





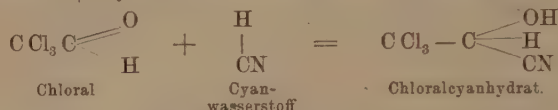
4) Aus Chloral und Ammoniak = Chloralammoniak:



5) Aus Chloral und substituirtem Ammoniak (z. B. Säureamiden), substituirte Chloralammoniake z. B.: (S. auch *Chloralum formamidatum*.)



6) Aus Chloral + Cyanwasserstoff = Chloralcyanhydrat:



Auf der leichten Ueberführung des Chlorals in die zugehörige Säure (Trichlor-essigsäure) und auf der Spaltung in Ameisensäure beruhen die reducirenden Eigenschaften des Chlorals, auf dem ersten Umstande auch die Bildung eines Aldehydsilber- spiegels; s. S. 498.

**Chloralammoniak**, Chloralammonium  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH}_2$ . Durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine Lösung von Chloral in Chloroform darzustellen, Schm.-P.  $64^\circ$ . Wenig löslich in Wasser. Wurde vorübergehend als Schlafmittel empfohlen.

**Chloralcyanhydrat**, Chloralcyanhydrin  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ , durch Einleiten von Cyanwasserstoff in Chloral zu erhalten, wurde von Hermes als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 g Chloralcyanhydrat in 10 g Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandelwasser.

**Chloralurethan**  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , durch Zusammenschmelzen von Chloral oder Chloralhydrat mit Urethan darzustellen, wurde vorübergehend unter dem Namen *Uralium* oder *Uraline* als Hypnoticum empfohlen.

## Chloroformium.

**Chloroform.** Formylchlorid. Trichlormethan. Formyle chloratum. Formyle trichloratum. Chloroforme.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, süßlichem Geschmacke, sehr wenig löslich in Wasser, mit Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen mischbar, bei  $60$  bis  $62^\circ$  siedend. Spez. Gewicht 1,485 bis 1,489.

Mit 2 Raumtheilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch eine Trübung nicht hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird. Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung derselben, noch eine Färbung des Chloroforms eintreten.

Von dem erstickenden Phosgengeruche sei Chloroform frei. Bestes Filtrirpapier, mit Chloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

20 cem Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 cem Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

**Geschichtliches.** Das Chloroform wurde 1831 fast gleichzeitig von Liebig und Soubeiran entdeckt. Liebig erhielt dasselbe durch Einwirkung von Kalilauge auf Chloral, Soubeiran durch Destillation von Weingeist mit Chlorkalk. Die Zusammensetzung des Chloroforms stellte 1834 Dumas fest. Als Anästheticum wurde es seit 1847 von Simpson-Edinburgh eingeführt und damit die Vorbedingung für die Fortschritte der modernen Chirurgie geschaffen.

**Bildung und Darstellung.** Chloroform entsteht durch Einwirkung von Chlor auf zahlreiche organische Substanzen z. B. auf: Methan, Alkohol, Aceton, essigsäure Salze, flüchtige Oele, Essigsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Methyl- und Aethyläther u. s. w.

Für die praktische Gewinnung indessen kommen nur drei Verfahren in Betracht: 1) Darstellung aus Weingeist und Chlorkalk nach Soubeiran. 2) Darstellung aus Aceton und Chlorkalk. 3) Darstellung durch Zersetzen von Chloral mit ätzenden Alkalien nach Liebig.

Methode I ist diejenige, nach welcher das Chloroform seit mehr als 50 Jahren erzeugt wird. Sie liefert ein billiges und, bei Verwendung von reinem Alkohol auch ein hinreichend reines Produkt. Ueber Methode II, welche erst seit etwa 15 Jahren im Gebrauche ist, fehlen noch die nöthigen Erfahrungen. Methode III liefert ein sehr reines, aber etwas theureres Chloroform (Chloralchloroform). In allen drei Fällen erfolgt die Darstellung fabrikmässig.

1) Chloroform aus Weingeist und Chlorkalk. 20 Th. Chlorkalk von 30 Proc. Chorgehalt werden in einer geräumigen Destillirblase mit 80 Th. Wasser angerührt und mit 4 Th. fuselfreiem Weingeist von 86 Proc. vermischt. Nachdem die Blase gehörig gedichtet und mit der Kühlvorrichtung in Verbindung gebracht worden ist, erwärmt man den Blaseninhalt auf 45–50° C. durch Einlassen von Dampf. Sobald diese Temperatur erreicht ist, stellt man den Dampf ab, da sonst die Reaktion zu stürmisch und unter Bildung anderer Produkte verlaufen würde. Unter freiwilliger Erwärmung beginnen nun Chlorkalk und Weingeist auf einander einzuwirken, und es destillirt eine Mischung von Wasser, Alkohol und Chloroform über. Wenn die Reaktion nachlässt, kann man sie durch weiteren, vorsichtigen Zutritt von Dampf aufs Neue hervorrufen.

Nach Beendigung der Operation bildet das Destillat zwei Schichten, von denen die untere, spez. schwerere, aus Rohchloroform, die obere, spez. leichtere, aus einer wässrig-alkoholischen Auflösung von wenig Chloroform besteht, aus welcher man durch Verdünnen mit Wasser das in Lösung gehaltene Chloroform abscheiden kann.

Man trennt nun das Rohchloroform von der wässrigen Flüssigkeit, wäscht es zunächst mehrmals mit Wasser und behandelt es alsdann mehrere Tage unter häufigem Umschütteln mit concentrirter Schwefelsäure, um die gebildeten chlorhaltigen Nebenprodukte zu entfernen. Diese Behandlung ist so oft zu wiederholen, bis die Schwefelsäure durch das Chloroform nicht mehr geschwärzt bez. gebräunt wird. Das so gereinigte Chloroform wird hierauf von der Schwefelsäure getrennt, mit einer Lösung von Natriumkarbonat, später mit Wasser gewaschen, alsdann durch Maceration mit geschmolzenem Chlorcalcium oder gegläuteter Pottasche (oder zum Schluss mit Phosphorsäureanhydrid) entwässert, hierauf der Rektifikation bez. Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, wobei die ersten, in der Regel trübe übergelenden Antheile gesondert aufgefangen und nur die bei 59–62° übergelenden Antheile als Chloroform aufgefangen werden. Durch Zusatz von fuselfreiem Alkohol wird das reine Chloroform alsdann auf das geforderte spez. Gewicht gebracht.

Die Vorgänge bei dieser Darstellung des Chloroforms sind noch nicht in allen Punkten aufgeklärt. Für unseren praktischen Zweck aber dürfte die gewöhnlich gegebene Interpretation ausreichen. Nach dieser entsteht durch Einwirkung des im Chlorkalk enthaltenen Calciumhypochlorites auf Weingeist zunächst Aldehyd:



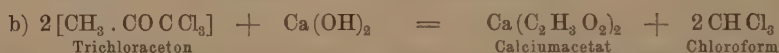
Der Aldehyd wird alsdann durch weitere Einwirkung von Calciumhypochlorit in Trichloraldehyd (= Chloral) verwandelt:



Der so entstandene Trichloraldehyd wird schliesslich im dritten Stadium der Reaktion durch das im Chlorkalk anwesende Calciumhydroxyd in Calciumformiat (ameisensaures Calcium) und Chloroform gespalten:



2) Chloroform aus Aceton und Chlorkalk. Seit etwa 15 Jahren wird Chloroform auch aus dem bei der Holzessigfabrikation abfallenden Roh-Aceton dargestellt. Man mischt 270 Th. Chlorkalk (von 33 Proc. Chlorgehalt) mit 800 Th. Wasser und lässt ein Gemisch von 22 Th. Aceton und 70 Th. Alkohol zufließen. Die Bildung des Chloroforms erfolgt freiwillig und wird später durch schwache Erwärmung unterstützt.



Das als Nebenprodukt entstandene Calciumacetat kann auf Essigsäure oder durch trockene Destillation wieder auf Aceton verarbeitet werden.

3) Chloroform aus Chloral. Wasserfreies Chloral oder Chloralhydrat werden mit Natronlauge von 1,1 spez. Gewicht einige Zeit digerirt, alsdann destillirt und das gewonnene Chloroform schliesslich, wie sub 1) angegeben, gereinigt.

Auf die Darstellung von Chloroform (analog dem Jodoform) durch Elektrolyse einer mässig alkoholischen Lösung von Chlorcalcium ist zwar ein Patent genommen worden, doch hat man von dem Produkte selbst noch nichts gehört.

**Eigenschaften des reinen Chloroforms.** Dasselbe hat im Uebrigen alle Eigenschaften des officinellen Chloroforms, dagegen bei 0° ein spez. Gewicht von 1,525, bei 15° C = 1,502. Der Siedepunkt liegt bei 62°. Reines Chloroform zeigt die üble Eigenschaft, der Zersetzung verhältnissmässig leicht zu unterliegen.

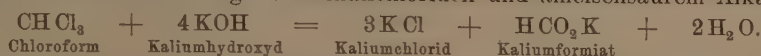
**Eigenschaften des Chloroforms des Arzneibuches.** Das Arzneibuch hat nicht das reine Chloroform, sondern aus Zweckmässigkeitsgründen, bezw. der grösseren Haltbarkeit wegen, ein Chloroform mit ungefähr 1% Weingeistzusatz aufgenommen.

Es ist eine klare, farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und süsslichem Geschmacke. In Wasser ist es nur wenig löslich, ertheilt demselben aber seinen spezifischen Geruch und Geschmack. Mit Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Nicht mischbar ist es mit konc. Schwefelsäure oder mit Glycerin. Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für eine Anzahl sonst schwerlöslicher Stoffe. So löst es z. B. Jod (mit violetter Färbung), Schwefel, Phosphor, Paraffine, Fette, Harze, Alkaloide, Kautschuk. Auf die Haut gegossen, verursacht es in Folge seiner Verdunstung zunächst Kältegefühl, alsdann bewirkt es Brennen und Röthung der Hautstelle. Nach wiederholter äusserer Anwendung von Chloroform stösst sich die Haut an den betreffenden Stellen ab. Chloroform ist nicht leicht entzündlich, sein Dampf aber verbrennt mit grüner Flamme, ohne jedoch mit Luft explosive Gemenge zu geben.

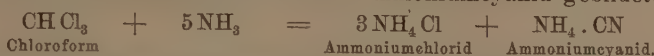


Konc. Schwefelsäure oder Salpetersäure greifen Chloroform bei mittlerer Temperatur nicht an, dagegen führt ein Gemisch von konc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure das Chloroform beim Erwärmen in Nitrochloroform = Chlorpikrin  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$  über, eine ölige, bei  $112^\circ$  siedende Flüssigkeit von heftig reizendem Geruche. Chlor ist im Dunklen ohne Einwirkung auf Chloroform, unter dem Einfluss des Lichtes führt es dasselbe in Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  über. Reduktionsmittel verwandeln das Chloroform schrittweise in Methylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (d. i. Dichlormethan), Methylchlorid  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Methan  $\text{CH}_4$ .

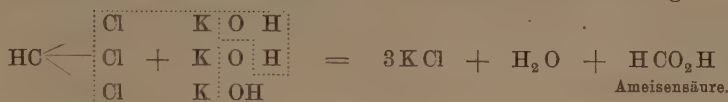
Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Chloroform nicht ein, dagegen wirken alkoholische Kali- oder Natronlauge zersetzend auf dasselbe ein unter Bildung von Alkalichloriden und Ameisensaurem Alkali:



Wird Chloroform mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf  $180^\circ$  erhitzt, so werden Ammoniumchlorid und Ammoniumcyanid gebildet:

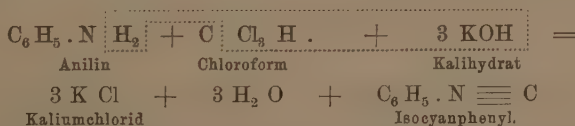


Zu den wichtigeren Reaktionen gehört die Ueberführung des Chloroforms in Ameisensäure durch ätzende Alkalien. Dieselbe verläuft wie folgt:



Bei einem Ueberschuss von Aetzkali entsteht natürlich Kaliumformiat an Stelle von freier Ameisensäure. Diese Bildung von ameisensauren Salzen ist der Grund dafür, dass Chloroform beim Erhitzen mit ätzenden Alkalien reduzierend wirkt, z. B. aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul ausscheidet.

Eine weitere, sehr wichtige Reaktion ist die Isonitrilreaktion oder Carbylaminreaktion (A. W. v. Hofmann). Diese besteht darin, dass Chloroform beim Erhitzen mit (weingeistiger) Kalilauge und irgend einem primären Amin die ausserordentlich widerlich riechenden Isonitrile giebt. Benutzt man als primäres Amin = das Anilin, erhitzt man also das letztere mit (weingeistiger) Kalilauge und etwas Chloroform, so bildet sich Phenylcarbylamin oder Isocyanphenyl:



Von Farbenreaktionen sind einige von Interesse, welche Chloroform mit mehreren Phenolen bei Gegenwart von ätzenden Alkalien zeigt:

a) Beim Erwärmen von Chloroform mit Resorcin und 33 proc. Kalilauge entsteht gelbrothe Färbung mit grüner Fluorescenz.

b) Beim Erwärmen von Chloroform mit Naphthol und konc. Kalilauge entsteht blaue Färbung, an der Luft in Grün, dann Braun übergehend (vergl. Pharm. Ztg. 1888, 737).

**Aufbewahrung.** Wie schon bemerkt wurde, ist absolut reines Chloroform nicht gut haltbar. Seine Haltbarkeit wird jedoch erhöht durch einen geringen Weingeistzusatz. Aus diesem Grunde enthält das Chloroform des Arzneibuches einen Zusatz von rund 1 Proc. Weingeist. Weiterhin hat man die Erfahrung gemacht, dass das Tageslicht die Zersetzung des Chloroforms begünstigt; daher ist die Aufbewahrung unter Lichtabschluss vorgesehen. Wegen seiner narkotischen Eigenschaften ist Chloroform endlich vorsichtig aufzubewahren.

Für die Praxis sind folgende Regeln aufzustellen: das Chloroform werde in gelben (anaktinischen) Flaschen mit gut eingeriebenen Glasstopfen an einem kühlen Orte des Kellers aufbewahrt. Korkstopfen sind nicht zu empfehlen, weil sie an das Chloroform Extraktivstoffe abgeben, in Folge dessen dann das Chloroform die Schwefelsäureprobe nicht hält.

Die Gefässe fülle man mit dem Chloroform fast völlig an und wähle sie je nach dem Bedarf so gross, dass sie nicht zu oft geöffnet werden brauchen.

**Prüfung.** Die von dem Arzneibuche angegebenen Identitätsreaktionen und Prüfungsvorschriften reichen zur Erkennung und Beurtheilung des Chloroforms vollkommen aus.

Als Identitätsreaktionen sind anzusehen: Der eigenthümliche Geruch und Geschmack, der Siedepunkt von 60 bis 62° und das spez. Gewicht von 1,485 bis 1,489. Es giebt ja allerdings auch andere organische Chlorverbindungen, welche ganz ähnlich riechen wie Chloroform, aber keine derselben hat zugleich auch den Siedepunkt und das spez. Gewicht des Chloroforms. — Die Isonitril-Reaktion (welche Ph. G. II. vorschrieb) ist wohl deshalb fallen gelassen worden, weil sie erstlich zur Entwicklung widerlicher, giftiger Dämpfe führt und wegen ihrer hohen Empfindlichkeit keinen rechten Aufschluss über die Identität giebt. So würde z. B. ein auch nur 5 Proc. Chloroform enthaltendes Methylenchlorid, Aethylenchlorid oder Aethylidenchlorid die Isonitrilreaktion immer noch sehr deutlich geben. — In wie weit die vorher angegebenen Farbenreaktionen mit Phenolen wirklich nur dem Chloroform eigenthümlich sind, wird die Praxis ergeben. Beiläufig bemerkt treffen sie auch für Jodoform und Bromoform zu.

Zur Feststellung von Verunreinigungen sind folgende Prüfungen vorgeschrieben:

1) Chloroform sei klar, völlig flüchtig, farblos und zeige die angegebenen Lösungsverhältnisse. Gefärbte und trübe aussehende Chloroforme würden den Anforderungen des Arzneibuches nicht entsprechen, sie würden durch Rektifikation, eventuell nach vorhergegangener Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium oder geglühte Pottasche, zu reinigen sein. — Der Praktiker wird auch auf die Art des Geruches ein entscheidendes Gewicht legen. Wer häufiger reines Chloroform gerochen hat, wird gewisse unreine Chloroformsorten schon an ihrem unreinen Geruche erkennen.

2) Das spez. Gewicht sei bei 15° = 1,485 bis 1,489. Aus dieser Forderung ergibt sich, dass das Arzneibuch aus dem schon angeführten Grunde der besseren Haltbarkeit ein Chloroform vorgeschrieben hat, welches 0,75 (spez. Gewicht 1,489) bis 1 Proc. (spez. Gewicht 1,485) Weingeist enthält. Diese Mengen genügen erfahrungsgemäss, gutes Chloroform vor Zersetzung längere Zeit zu bewahren.

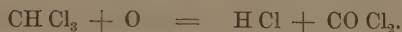
Zur Feststellung der Siedetemperatur wird eine grössere Menge Chloroform (100 bis 200 g) in einem Fraktionskolben mit vorgelegtem Kühler auf dem Wasserbade langsam destillirt. Der Kolben ist in das zu erwärmende Wasser einzuhängen, die Temperatur des letzteren soll 70° nicht übersteigen, um die Angabe zu hoher Temperatur zu vermeiden. Unter diesen Umständen muss die Gesamtmenge des Chloroforms bei 60 bis 62° überdestilliren. Man fängt zweckmässig die letzten 10 bis 5 ccm für sich auf und prüft diese zunächst durch den Geruch. Man ist dadurch in der Lage, sich ein Urtheil darüber zu bilden, ob das Chloroform Produkte des Fuselöls oder andere übelriechende Verunreinigungen enthält. Wird hierauf die Destillation zu Ende geführt, so sollte nach dem Verflüchtigen der letzten Antheile des Chloroforms, wobei die Thermometersäule stets um einige Grade steigt, der Kolben eigentlich völlig blank erscheinen. In der Praxis wird sich jedoch stets ein hauchartiger Rückstand zeigen, welcher zu vernachlässigen ist.

3) Man schüttelt in einem sauberen Stopfengläse 20 ccm Chloroform mit 10 ccm vorher ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser eine halbe Minute

kräftig durch. Nach dem Absetzen des Chloroforms wird die wässrige Schicht mittels einer Pipette abgehoben. Sie darf a) empfindliches blaues Lackmuspapier (Marke-Helfenberg) nicht röthen, andernfalls ist freie Salzsäure als Zersetzungsprodukt des Chloroforms (oder freie Schwefelsäure, oder Essigsäure etc.) vorhanden; b) vorsichtig auf eine Mischung von je 2,5 ccm Wasser und Silbernitratlösung geschichtet, an der Berührungsstelle eine Trübung nicht hervorzuführen sein, eine gelbliche oder röthliche Trübung könnte von Anwesenheit arseniger Säure oder Arsensäure herrühren, über deren Vorkommen im Chloroform Scholvien (Apoth.-Ztg. 1887, 92) berichtete.

4) Werden 5 ccm Chloroform mit 5 ccm Zinkjodidstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Blaufärbung derselben, noch eine röthliche Färbung des Chloroforms eintreten. Beide Erscheinungen würden durch in Freiheit gesetztes Jod bewirkt werden. Als Verunreinigung, welche das Jod aus dem Zinkjodid in Freiheit setzt, gilt freies Chlor; man nimmt an, dass auch dieses ein Zersetzungsprodukt des Chloroforms ist.

5) Von dem erstickenden Geruche des Phosgen  $\text{COCl}_2$  (= Kohlenstoffoxychlorid) sei Chloroform frei. Diese Verunreinigung bildet sich im Chloroform in Folge Oxydation durch Sauerstoff, wobei zugleich Salzsäure entsteht:



Bestes Filtrirpapier, mit Chloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben. Diese Probe wird nur von einem wirklich reinen Chloroform gehalten. Die riechenden Verunreinigungen können verschiedener Natur sein, z. B. aus Derivaten von Fuselölen bestehen, von Stopfen und sonstigen Materialien etc. herrühren.

6) 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Hierzu wäre Folgendes zu bemerken: Chloroform wird von konc. Schwefelsäure nicht angegriffen, es ist gegen Schwefelsäure „parum affinis.“ Wohl aber werden von der Schwefelsäure angegriffen, unter Dunkel- bis Schwarzfärbung, die das Chloroform verunreinigenden Chlorprodukte (s. Darstellung S. 501), insbesondere Aethylidenchlorid und gechlorte Amylverbindungen, letztere aus fuselhaltigem Alkohol herrührend.

Zur Ausführung der Probe benutzt man zweckmässig zwei cylindrische Glasgefässe mit Fuss und Glasstopfen aus Krystallglas von 3 cm Weite und etwa 50 ccm Inhalt. Dieselben werden wohl gereinigt, unter Schutz vor Staub getrocknet, hierauf mit je etwa 20 ccm Schwefelsäure beschickt und unter wiederholtem Umschütteln eine halbe Stunde lang beobachtet. Ist in dieser Zeit eine Färbung der Schwefelsäure nicht erfolgt, was man über einer weissen Unterlage erkennt, so sind die Gläser zur Ausführung der Probe hinreichend rein. Man bringt nun in das eine der Gläser die vorgeschriebenen 20 ccm Chloroform und 15 ccm Schwefelsäure und in das andere eine gleich hohe Schicht der benutzten konc. Schwefelsäure. Das zuerst erwähnte Gefäss wird während einer Stunde öfter (also etwa alle 5 Minuten) kräftig geschüttelt, hierauf vergleicht man den Inhalt beider Gefässe über einer Unterlage von weissem Papier. Die Schwefelsäure darf keine gelbliche, bräunliche oder noch dunklere Färbung angenommen haben. Da Staub, Kork, Papierfasern etc. durch Schwefelsäure gleichfalls verkohlt werden, so hat man bei der Anstellung der Reaktion diese Fehlerquellen sorgfältig auszuschliessen. Bei einer Beanstandung hat man den Versuch unbedingt mehrmals zu wiederholen.

Lässt sich ein Chloroform, welches diese Probe nicht hält, durch blosse Rectifikation in ein probhaltiges umwandeln, so sind die Verunreinigungen wahrscheinlich erst im Verlaufe der Aufbewahrung aus Korkstopfen etc. in das Chloroform gelangt. Rühren sie dagegen von fremden Chlorprodukten her, so



muss das Chloroform dem Reinigungsverfahren mit Schwefelsäure, wie unter Darstellung angegeben, unterworfen werden.

Die Forderung von Vulpius, Chloroform solle indifferent gegen Phenolphthaleinkalium sein, d. h. eine schwach alkalische, also gefärbte Phenolphthaleinlösung nicht entfärben, ist glücklicher Weise nicht aufgenommen worden. Ueber die Natur der das Phenolphthalein entfärbenden Substanz schwankten die Ansichten. Man hielt sie für: Kohlensäure, Ameisensäureäthyläther, Aldehyde. Ja, es ist nachgewiesen worden, dass dem Chloroform als solchem die Eigenschaft zukommt, eine alkalische Phenolphthaleinlösung zu entfärben.

Der Verdacht, dass die bei Chloroformnarkosen häufig beobachteten reizenden Dämpfe und Nebel auf Verunreinigungen des Chloroforms zurückzuführen seien, hat sich nicht bestätigt. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass diese Uebelstände nur dann auftreten, wenn bei künstlicher Beleuchtung (von elektrischer abgesehen) chloroformirt wird. Alsdann bildet sich durch Verbrennen der Chloroformdämpfe in den Flammen Salzsäure, vielleicht auch Phosgen. — Man muss es also im Allgemeinen vermeiden, bei Lampen-, Kerzen-, oder Gaslicht zu chloroformiren.

**Unverdünntes Chloroform** darf zu Heilzwecken weder im Handverkauf der Apotheken, noch durch Drogengeschäfte abgegeben werden. Zum innerlichen Gebrauche bestimmte Recepte, welche Chloroform enthalten, dürfen ohne besondere schriftliche Verordnung des Arztes nur dann wiederholt werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Chloroforms 0,5 g oder die bestimmungsmässige Einzelgabe 0,25 g nicht überschreitet. Die Abgabe von Chloroform zum äusserlichen Gebrauch in Mischungen mit Weingeist oder Oel durch den Handverkauf ist den Apotheken gestattet, wenn die Mischungen nicht mehr als 50 Gewichts-Procente Chloroform enthalten. Den Drogisten ist diese Abgabe untersagt.

**Wirkung und Anwendung.** Auf der Haut erzeugt Chloroform beim Verdunsten Kältegefühl, Brennen, Röthung, Herabsetzung der Sensibilität der betreffenden Stelle; auf Schleimhäuten Wärmegefühl und lokale Anästhesie. In grosser Verdünnung, z. B. als Chloroformwasser, ist Chloroform ein ausgezeichnetes Antisepticum, z. B. zur Konservirung von Extraktlösungen etc. empfohlen worden.

Man wendet Chloroform äusserlich an zur Linderung verschiedener schmerzhafter Affektionen: Neuralgien, rheumatischer Schmerzen, Zahnschmerzen, Ohrenschmerzen.

Innerlich gegeben, wird Chloroform resorbirt, und es kommt zu einer entfernten allgemeinen Wirkung, doch ist dieselbe weniger sicher als nach Einathmung von Chloroformdämpfen.

Die Hauptanwendung findet Chloroform als Anästheticum bei chirurgischen Operationen. Man lässt es zu diesem Zwecke mittels vor den Mund gehaltener, mit Chloroform getränkter Tücher (auch Chloroform-Masken) einathmen unter genauer Beobachtung von Puls und Respiration des zu Chloroformirenden. Es folgt zunächst ein Stadium der Erregung (Excitationsstadium), sodann vollständige Bewusst- und Empfindungslosigkeit. — Der Tod erfolgt nach übermässiger Einathmung von Chloroform durch Herzlähmung. Bisweilen tritt der Tod schon nach wenigen Zügen durch Herzlähmung ein.

Da in der Chloroformnarkose die Muskeln erschlaffen, so wird die Einrichtung von Verrenkungen durch Anwendung der Chloroformnarkose ungemein erleichtert.

**Chloroformium e Chloralo.** Das aus Chloral dargestellte Chloroform ist nur dann abzugeben, wenn es ausdrücklich als solches verordnet wurde, und dann auch zu dem in der Arzneitaxe ausgeworfenen Preise zu taxiren. Gegenwärtig neigt man sich der Ansicht zu, dass ein aus fuselfreiem Weingeist dargestelltes, sorgfältig gereinigtes gewöhnliches Chloroform dem Chloralchloroform völlig ebenbürtig ist.

**Chloroform-Pictet.** Durch Abkühlung auf unter  $-100^{\circ}$  kann Chloroform krystallisirt werden. Durch diesen Reinigungsprocess werden einige gechlorte Nebenprodukte aus dem Chloroform entfernt. Man hatte zunächst geglaubt, dass die hierdurch beseitigten Substanzen diejenigen seien, welche die leichte Zersetzlichkeit und die unangenehmen Nebenwirkungen des Chloroforms bedingen, und demgemäss angenommen, das Pictet'sche

Chloroform werde sich durch besondere Haltbarkeit und das Fehlen von Nebenwirkungen vor anderen Chloroformsorten auszeichnen. — Indessen ist es diesem Produkt nicht gelungen, sich eine prominente Stellung zu erobern. Gegenwärtig lautet die allgemeine Ansicht dahin, dass das Pictet'sche Chloroform vor anderen, guten Chloroformsorten keine wesentlichen Vorzüge besitzt. Man nennt es auch „Eischloroform“.

**Methylenchlorid**, *Methylenum chloratum*  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Wird durch Reduktion von Chloroform in alkoholischer Lösung mittels Zink und Salzsäure erhalten. Siedepunkt 41 bis 42° C. Spez. Gewicht bei 15° C. = 1,354. Wurde vorübergehend als Ersatz des Chloroforms empfohlen.

**Methylenchlorid-Richardson**, sog. englisches Methylenchlorid ist eine Mischung von 1 Vol. Methyalkohol (oder Aethylalkohol) mit 4 Vol. Chloroform.

**Compound-liquid-Richardson** ist eine gesättigte Lösung von Methylenchlorid in Chloroform.

**Methylchlorid**, flüssiges,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  wird in Frankreich als lokales Kälte-Anästheticum angewendet. Der Versandt und die Abgabe sind nur in druckfesten Gefässen möglich.

## Chrysarobinum.

**Chrysarobin. Chrysaroben. Acidum chrysophanicum** (s. unten). Die rohe Droge: **Goapulver. Bahiapulver. Araroba. Pulvis Goa. Po d'Araroba. Po de Bahia. Poh Bahia. Po de Goa. Goa-powder**<sup>1)</sup>.

Gelbes, leichtes, krystallinisches Pulver, erhalten durch Reinigung der in Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse. Mit 2000 Th. Wasser gekocht, giebt Chrysarobin, ohne sich völlig zu lösen, ein schwach braunröthlich gefärbtes, geschmackloses Filtrat, welches Lackmuspapier nicht verändert und durch Eisenchloridlösung nicht gefärbt wird. Ammoniakflüssigkeit, welche man mit Chrysarobin schüttelt, nimmt im Laufe eines Tages allmählich karminrothe Farbe an. Streut man 0,001 g Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rothe Lösung in dünner Schicht aus, so wird diese beim Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit violett.

Auf Schwefelsäure gestreut, gebe Chrysarobin eine röthlichgelbe Lösung. In 150 Th. heissem Weingeiste, in warmem Chloroform und in Schwefelkohlenstoff muss es sich bis auf einen geringen Rückstand auflösen. Im offenen Schälchen erhitzt, schmilzt Chrysarobin, stösst gelbe Dämpfe aus, verkohlt wenig und muss zuletzt ohne Rückstand verbrennen.

**Geschichtliches.** Das Goapulver, aus dem das Chrysarobin dargestellt wird, stammt aus Brasilien, wurde aber zuerst aus Portugiesisch-Indien bekannt, wo es Kemp 1864 als Heilmittel gegen eine Hautkrankheit kennen lernte. (Daher der Name *Po de Goa*.) Vermuthlich ist es in Indien im 18. Jahrhundert aus Brasilien, wo es seit jeher angewandt wurde, durch die Jesuiten eingeführt worden. 1875, nachdem es in England bekannt geworden war, wurde es von Attfield untersucht, der in demselben Chry-

<sup>1)</sup> Die beigelegten Synonyma bezeichnen also zum Theil Substanzen, welche der Droge des Arzneibuches nicht ganz entsprechen.

sophansäure nachwies. In demselben Jahre erkannte es Da Silva Lima als identisch mit dem in Brasilien bei den Eingeborenen als Araroba und Araribá und bei den Portugiesen als Po de Bahia bekannten Produkt und theilte mit, dass es von einer Leguminose stamme. 1879 beschrieb Aguiar diese Leguminose als *Andira Araroba*. Liebermann und Seidler stellten 1878 fest, dass der Hauptbestandtheil der Droge nicht Chrysophansäure, sondern ein Reduktionsprodukt derselben, das Chrysarobin, welchen Namen bereits Kemp der Droge gegeben hatte, sei.

Zum Verständniss der ganzen Sachlage muss man beachten, dass der Chemiker unter Chrysarobin die in dem Goapulver enthaltene chemische Verbindung  $C_{30}H_{20}O_7$  versteht, während das Arzneibuch unter dem gleichen Namen die chemische Verbindung enthaltende Droge, das gereinigte Goapulver, aufnahm.

**Vorkommen und Gewinnung.** Die Stammpflanze der Droge, *Andira (Vouacapoua Aubl.) Araroba* Aguiar (Papilionaceae), ein starker Baum, ist in den Wäldern der Provinz Bahia 13 bis 15° s. Br. in Brasilien häufig, er führt bei den Eingeborenen den Namen Angelino amargoso. Den Holztheil des Baumes durchziehen lange Spalten oder Höhlungen, welche die Araroba in Form eines glanzlosen, gelben Pulvers enthalten. Dieses Pulver entsteht nach den Untersuchungen Vogl's zunächst in den Zellen des Holzes (Holzparenchym, Gefässe, und Libriform), worauf bald eine Desorganisation der Zellwände eintritt, die dann an der Bildung des Sekretes theilnehmen und auf diese Weise die genannten Spalten und Lücken im Holz entstehen lassen, die sich danach als lysigene Sekretbehälter dokumentiren.

Diese Bäume, und zwar möglichst dicke, werden gefällt, in Blöcke zersägt und die Blöcke gespalten, um die Lücken, die das Sekret enthalten, blosszulegen, worauf man die Araroba mit der Axt aus ihnen auskratzt. Das ursprünglich gelbe Pulver wird an der Luft allmählich dunkler, bis leberbraun oder violett. Das so gewonnene, unter dem Mikroskop krystallinische Pulver ist stark mit Holztheilen verunreinigt, die entfernt werden müssen.

Zur Reinigung werden aus der Araroba zunächst die grösseren Holzstücke etc. ausgelesen und dann das Pulver in verschiedener Weise weiter behandelt. Zuweilen wird es einfach durch ein feines Sieb geschlagen und dieses Produkt als Araroba depurata oder pulv. sublt. in den Handel gebracht. Solche Waare enthält im Durchschnitt 70 Proc. Chrysarobin. Beim Pulvern ist grosse Vorsicht zu beobachten, da das Pulver in den Augen und auch auf der unbedeckten Haut Entzündungen hervorrufen kann. — Meist wird die Araroba mit kochendem Benzol behandelt und das Filtrat eingedampft. Das so gewonnene Präparat geht meist im Handel als Chrysarobinum oder Acid. chrysophanic. crud.<sup>1)</sup> Zur Reindarstellung wird das aus Benzol gewonnene Präparat aus Eisessig umkrystallisirt. Leider giebt das Arzneibuch keine Anweisung, ein wie und in welcher Weise gereinigtes Präparat in Gebrauch genommen werden soll, und von allen aufgeführten Proben lässt wohl nur die letzte, nach der das Chrysarobin ohne Rückstand verbrennen soll, darauf schliessen, dass das Arzneibuch mindestens das mit Benzol extrahirte und eingedampfte Chrysarobin angewendet wissen will.

**Eigenschaften.** Das durch Extraktion mit Benzol dargestellte Chrysarobin bildet ein mattes, helles oder dunkles, gelbes Pulver von 0,920 bis 0,922 spez. Gewicht. Unter dem Mikroskop erweist es sich zum grössten Theil aus feinen nadelförmigen Krystallen bestehend, die meist zu rundlichen, warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind. Lässt man einen Tropfen des Benzolauszuges auf dem Objektträger verdunsten, so erhält man ebenfalls die aus Nadeln bestehenden Warzen, einzelne Nadeln und grössere Blättchen, die im polarisirten Lichte in allen Farben prächtig leuchten. Beim Verdunsten grösserer Mengen erhält man auch einzelne ansehnliche, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt 170 bis 178°. Geruch- und geschmacklos. Zu seiner Lösung erfordert es 33 Theile siedendes

<sup>1)</sup> Die letztere Bezeichnung ist natürlich wissenschaftlich unzutreffend.



Benzol, 32 Theile siedenden Amylalkohol, 230 Theile Schwefelkohlenstoff und ähnliche Quantitäten Weingeist, Aether, Benzin, fette und flüchtige Oele. Es ist unzersezt sublimirbar, doch entsteht dabei eine kleine Menge eines Körpers  $C_{15}H_{12}$ . Es ist unlöslich in verdünnter Kalilauge, löslich in konzentrierter mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe vollständig, von kochend heisser Salpetersäure (1,185 spez. Gewicht) in geringem Maasse mit rothgelber Farbe gelöst. Den vom Arzneibuch angeführten Identitätsprüfungen ist nichts hinzuzusetzen.

**Chemie.** Der Hauptbestandtheil des Chrysarobins des Arzneibuches ist die chemische Verbindung Chrysarobin  $C_{30}H_{26}O_7$ . Dieselbe ist in dem durch Benzol gereinigten Präparate zu etwa 90 Proc. enthalten, daneben sind noch etwa 10 Proc. in Benzol lösliche Unreinigkeiten vorhanden.

Das Chrysarobin  $C_{30}H_{26}O_7$  ist ein Abkömmling der Chrysophansäure  $C_{15}H_{10}O_4$ . Es entsteht aus der letzteren dadurch, dass bei der Reduktion 2 Mol. Chrysophansäure zunächst Wasserstoff aufnehmen und sich alsdann unter Wasseraustritt vereinigen.

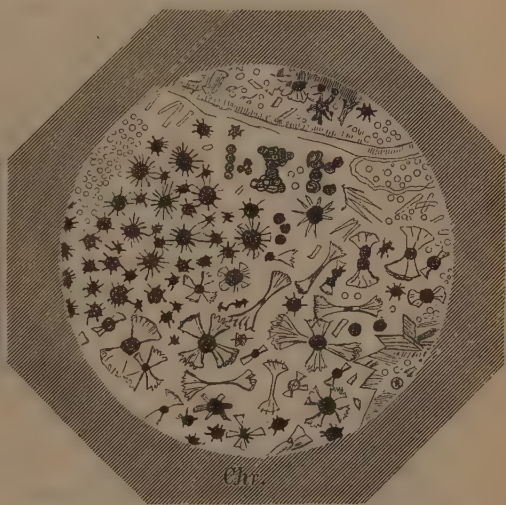
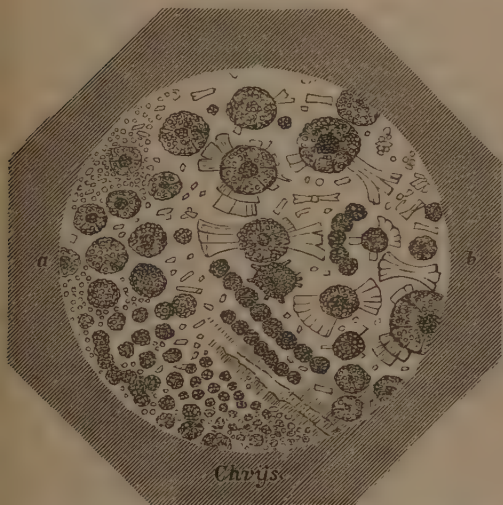
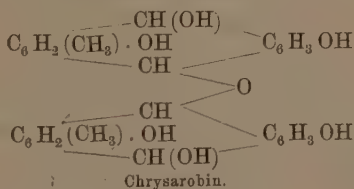
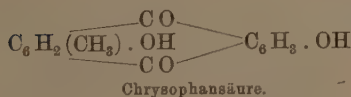


Fig. 102. Aus Benzollösung abgeschiedene Krystalle und Krystallwarzen des Chrysarobins. 100–150 mal vergr.

Fig. 103. Aus einer Lösung in einem Gemisch von 2 Th. Benzol und 1 Th. absol. Weingeist abgeschiedenes Chrysarobin. 100–150 mal vergf.



Umgekehrt kann nun durch Oxydation das Chrysarobin wieder in Chrysophansäure zurückverwandelt werden.



Das Chrysarobin wie die Chrysophansäure haben beide wegen der in ihnen enthaltenen, am Benzolkern stehenden OH-Gruppen Phenolcharakter, daher lösen sie sich in ätzenden Alkalien auf.

In einer solchen alkalischen (gelbgefärbten) Lösung aber wird das Chrysarobin schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, es geht in Chrysophansäure über, wobei die Lösung die für die chrysophansäuren Alkalisalze charakteristische Rothfärbung annimmt. Wegen dieser leichten Aufnahme von Sauerstoff wird das Chrysarobin medicinisch zu den sog. reducirenden Arzneimitteln gerechnet. Aus den alkalischen Lösungen werden durch Säuren (HCl) wieder Chrysophansäure bez. Chrysarobin unlöslich abgeschieden.

**Aufbewahrung.** Das Arzneibuch schreibt hierüber nichts vor. Lichtempfindlich ist das Chrysarobin nicht, ebensowenig hygroskopisch. Der Apotheker lasse sich indessen nicht verleiten, das Chrysarobin für eine harmlose Substanz zu halten. Im Gegentheile möge er sich sorgfältig davor hüten, den Staub von Chrysarobin einzuathmen oder selbst kleine Mengen von Chrysarobin auf seine Schleimhäute gelangen zu lassen. Nach der Dispensation von Chrysarobin wasche man sich sofort die Hände.

**Prüfung.** Die vom Arzneibuch angegebenen Prüfungen sind im Wesentlichen Identitätsreaktionen und hinreichend genau beschrieben, um eine Erläuterung überflüssig zu machen. Als ein Mangel ist zu bezeichnen, dass das Arzneibuch nicht völlige Löslichkeit in kochendem Benzol gefordert hat, 0,1 g Chrysarobin muss sich in 4,5 ccm kochendem Benzol völlig auflösen. Es wäre damit das Unsichere im Text des Arzneibuches beseitigt, das darin besteht, dass das Chrysarobin in allen vorgeschriebenen Flüssigkeiten: Wasser, Weingeist, Chloroform und Schwefelkohlenstoff einen Rückstand lassen darf, dessen Menge nicht angegeben ist. Bis zu einem gewissen Grade würden, mit Ausnahme der völligen Flüchtigkeit beim Erhitzen, wie bereits erwähnt, alle Proben auch von einem guten Ararobapulver ausgehalten werden. Es ist daher dringend anzurathen, bei einer so theuren Droge auf die völlige Löslichkeit im Benzol zu prüfen. Einen Tropfen des Benzolauszuges lässt man dann auf dem Objektträger verdunsten und prüft unter dem Mikroskop bei 150facher Vergrößerung, wobei die oben beschriebenen Krystallformen sichtbar werden müssen.

Von Verfälschungen des Chrysarobins ist nichts bekannt geworden, dagegen ist eine Substitution des *Anthrarobins* (Dioxyanthranol), das ebenfalls gegen Hautkrankheiten Verwendung findet, durch *Chrysarobin* beobachtet worden.

**Anwendung.** Das durch Benzol gewonnene Chrysarobin wirkt zugleich brechen-erregend und abführend. Es verdankt diese Wirkung hauptsächlich einem in demselben enthaltenen Harz, das für sich angewendet 4—5 mal stärker wirkt als Chrysarobin. Da aber dabei bedenkliche Nebenerscheinungen auftreten, wie Irritation der Blase, Urinverhaltung und Hämaturie (bei 0,2 schon heftige Magenschmerzen), wird es innerlich kaum angewendet. Dagegen wird es äusserlich in Form von Salben bei verschiedenen Hautkrankheiten: Psoriasis und solchen parasitären Charakters, wie Pityriasis versicolor und Tinea tonsurans, mit gutem Erfolge viel benutzt. Bei Verwendung starker Salben (20 Proc.) entsteht schon nach wenigen Einreibungen eine heftige, über die Einreibungsstelle hinaus sich erstreckende Dermatitis. Man hat deshalb vorgeschlagen, die Stelle, welche eingerieben werden soll, mit einem Ring von Heftpflaster zu umgeben. Die Einreibungsstelle ist von Chrysarobin braun gefärbt, welche Färbung so lange bleibt, bis sich die Haut erneuert hat. Waschungen mit Benzol sollen die Entfärbung beschleunigen. Es hinterbleibt dann meist noch ein weisser Fleck. — Im Urin findet sich das Chrysarobin theils als solches, theils als Chrysophansäure. Die Ph. G. II schrieb, den damals herrschenden Anschauungen über die chemische Natur von Chrysarobin folgend, vor, dass Chrysarobin dispensirt werden sollte, wenn der Arzt zum äusserlichen Gebrauch Chrysophansäure verordnete. Da man jetzt die Verschiedenheit beider Körper erkannt hat, ist diese Bemerkung im Arzneibuche fortgefallen. Trotzdem wird es unbedenklich sein, wenn der Apotheker auch jetzt ebenso verfährt, da viele Aerzte sich noch im guten Glauben befinden, dass beide Körper identisch sind.

Der Verkauf von Chrysarobin zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Cocaïnum hydrochloricum.

Cocaïnhydrochlorid. Cocaïnhlorhydrat. Salzsaures Cocaïn. Chlorhydrate de Cocaïne. Hydrochlorate of Cocaïne.

Farblose, durchscheinende, geruchlose, wasserfreie Krystalle, welche mit Wasser und mit Weingeist neutrale Lösungen geben. Die Lösungen besitzen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. In der wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung ruft Quecksilberchlorid einen weissen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weissen, in Weingeist und in Aether leicht löslichen Niederschlag hervor.

In 1 ccm Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure löse sich je 0,1 g des Salzes ohne Färbung auf. 0,1 g Cocaïnhydrochlorid in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, liefere eine Flüssigkeit, die durch 1 Tropfen einer Lösung von 1 Th. Kaliumpermanganat in 100 Th. Wasser violett gefärbt wird. Bei Ausschluss von Staub zeige diese Färbung im Laufe einer halben Stunde kaum eine Abnahme. Erhitzt, hinterlasse das Salz keinen Rückstand.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,15 g.

**Geschichtliches.** Niemann isolirte zuerst 1860 das Cocaïn aus den Cocablättern. Er gab ihm die Formel  $C_{16}H_{20}NO_4$ . Die richtige Formel  $C_{17}H_{21}NO_4$  wurde von Lossen aufgestellt. Lossen isolirte auch das Hygrin aus den Cocablättern und warf das erste Licht auf die Konstitution des Cocains, indem er die Spaltung desselben in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol ausführte und aufklärte. W. Merck stellte das erste künstliche Cocaïn durch Erhitzen von Benzoylecgonin mit Jodmethyl und Methylalkohol dar.

A. Einhorn klärte die Konstitution des Cocains auf.

Demarle beobachtete schon 1862 die lokale, anästhesirende Wirkung des Cocains.

Moreno wies schon 1868 auf die praktische Verwendbarkeit des Cocains hin. Die medicinische Anwendung desselben erfolgte jedoch in grösserem Maassstabe erst nach den Mittheilungen der Versuche Freud's und Koller's 1884.

Der **Cocastrauch**, *Erythroxylon Coca* Lam., Gattung der nach ihr benannten Familie, wird bis 1,5 m hoch. Er trägt kleine gestielte Blüten, die blattwinkelständig einzeln und in Büscheln, mit 2 Vorblättern vorhanden sind. Die Korolle ist gelbweiss, 4blättrig, jedes Blatt mit einer aufrechten Ligula versehen. Zehn Staubgefässe, am Grund zu einer Röhre verwachsen. Fruchtknoten 3fächerig, oberständig. Blätter wechselständig, an 5—7 mm langen Stielen, mit kleinen Nebenblättern, eiförmig bis elliptisch, kahl, 4—8 cm lang, 2—4 cm breit, an der Spitze oft ausgerandet mit einem kleinen Stachelspitzchen, ganzrandig, der Rand etwas nach unten umgerollt. Neben dem Mittelnerven verlaufen in einem flachen Bogen bei den meisten Blättern 2 feine Streifen,<sup>1)</sup> die dadurch zu Stande kommen, dass die Ränder der Blätter in der Knospe an diesen Stellen nach oben umgeknickt sind. Der Strauch folgt in Südamerika dem Zug der Anden bis zu 1800 m Höhe, im Norden bis 11° n. Br., im Süden bis 24° s. Br., also heimisch in Peru, Bolivia, Ecuador, Columbien, Brasilien. Er wird auch vielfach kultivirt, ausser Südamerika in Westindien, Sansibar, Australien, Ostindien. Besonders die letzteren Kulturen scheinen gute Erfolge zu erzielen.

In den Cocablättern wurden ausser Cocaïn die folgenden Bestandtheile nachgewiesen: **A. Basen:** Cinnamylcocaïn  $C_{19}H_{23}NO_4$ ,  $\gamma$ -Isatropylcocaïn (= Truxillin,

<sup>1)</sup> Diese gelten als Erkennungsmerkmal für die Cocablätter.



Truxillcocain, Cocamin)  $C_{19}H_{23}NO_4$ , Benzoylpseudotropin (Benzoyl-*p*-Tropin)  $C_{15}H_{19}NO_2$  — letzteres hauptsächlich in der Java-Coca —, Hygrin  $C_8H_{15}NO$  (u.  $C_{13}H_{21}N_2O$ ) und einige weitere Basen unbekannter oder zweifelhafter Konstitution. **B** als **indifferente Bestandtheile**: Wachs, in welchem verschiedene Fettsäureester enthalten sind, ferner wurden einige Gerbsäuren in den Blättern gefunden.

**Darstellung.** Die Darstellung des Cocains ist eine fabrikmässige und werden die Darstellungsmethoden von den einzelnen Fabriken als Geheimniss bewahrt.

Man kann in folgender Weise verfahren:

Die fein gepulverten Cocablätter werden mit einer 20procentigen Sodalösung angefeuchtet, hierauf mit Mineralölen — wie z. B. Benzin, Petroläther, Petroleum — angerührt oder ausgeschüttelt. Man verwendet hierzu etwa 10 Th. des Mineralöls auf 1 Th. Blätter. Die in das Oel übergegangenen Cocaalkaloide werden demselben mit verdünnter Schwefelsäure entzogen. In gleicher Weise werden noch einige Oelauszüge bis zur völligen Erschöpfung der Cocablätter gemacht. Die saure Lösung der Alkaloide wird mit überschüssiger Sodalösung versetzt, es fällt Cocain mit Isatropylcocain, Cinamylcocain und etwas Hygrin aus. In der Lauge verbleibt der grössere Theil des Hygrins. Das abfiltrirte und abgepresste Rohcocain wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Das gewonnene reine Cocain wird zur Ueberführung in das Chlorhydrat in wenig starkem Alkohol gelöst und die Lösung mit alkoholischer Salzsäure neutralisirt. Es krystallisirt alsdann das Chlorhydrat aus.

**Eigenschaften des Cocains.** Das freie Cocain krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen, monoklinen, 4 bis 6seitigen Prismen. Es schmilzt bei  $98^{\circ}C.$ , hat einen bitterlichen Geschmack und macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Es löst sich in etwa 700 Theilen Wasser von  $12^{\circ}C.$  und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Essigäther, Petroleum. Die Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Die Formel des Cocains ist  $C_{17}H_{21}NO_4$ . Cocain wird von verdünnten Säuren leicht gelöst und bildet damit meist krystallisirbare Salze. Die wässrigen Lösungen werden durch Ammoniak, Alkali- oder Alkalikarbonatlösung gefällt.

Saure Cocainlösungen geben mit Kaliumferrocyanid- und Chromsäurelösungen Niederschläge, ferner geben die Cocainsalzlösungen starke Niederschläge mit den allgemeinen Alkaloidreagentien. Charakteristisch für Cocain ist die folgende Reaction: Mischt man einige Tropfen einer Cocainlösung mit 2 bis 3 ccm Chlorwasser und fügt einige Tropfen einer 5procentigen Palladiumchlorürlösung hinzu, so entsteht ein schön rother Niederschlag, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in unterschwefligsaurem Natrium. (Greittherr<sup>1</sup>.)

**Therapeutische Verwendung** finden ausser dem officinellen Chlorhydrat die folgenden Salze:

Cocainsalicylat,  $C_{17}H_{21}NO_4$ ,  $C_7H_5O_3$ . Bildet dicke kurze Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Cocainnitrat,  $C_{17}H_{21}NO_4$ ,  $HNO_3$ . Bildet grosse Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether.

Cocainbromhydrat,  $C_{17}H_{21}NO_4$ ,  $HBr$ , verhält sich dem Chlorhydrat analog, in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich wie dieses.

### Zersetzungsprodukte des Cocains und Konstitution.

1. Cocain spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Methylalkohol und Benzoyl-ecgonin.<sup>2)</sup>
2. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure entstehen Benzoessäure, Methylalkohol und Ecgonin.<sup>3)</sup>
3. Ecgonin giebt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid Anhydroecgonin.

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 1889, S. 617.

<sup>2)</sup> Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 48.

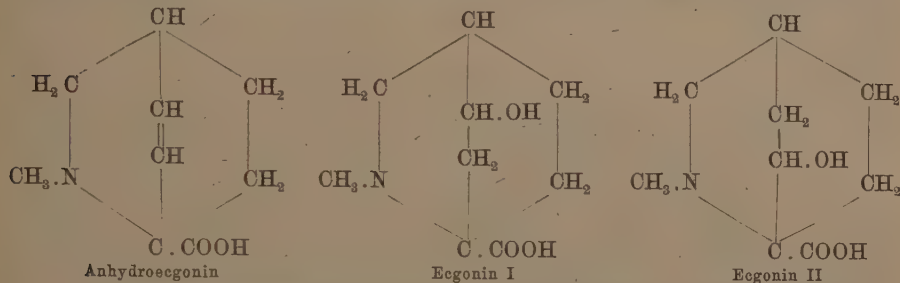
<sup>3)</sup> Lossen, Ann. d. Chem. 133, S. 361.

Dieses letztere entsteht auch direkt beim 8stündigen Erhitzen von Cocain mit Eisessig, welcher mit Salzsäuregas gesättigt ist.<sup>1)</sup>

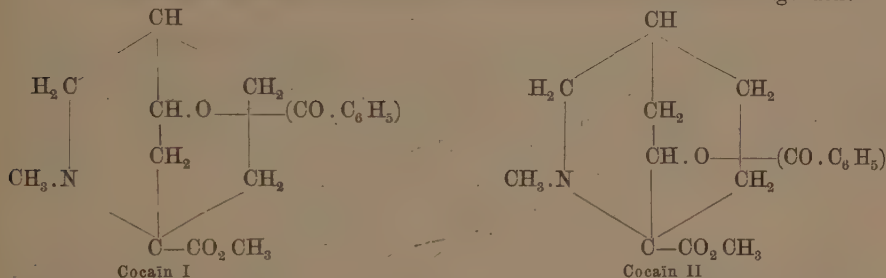
4. Beim Erhitzen von Anhydroecgonin mit concentrirter Salzsäure auf 280° C. entsteht Tropidin.<sup>2)</sup>

5. Ecgonin giebt bei der Destillation mit Kalk und Zinkstaub  $\alpha$ -Aethylpyridin.<sup>3)</sup>

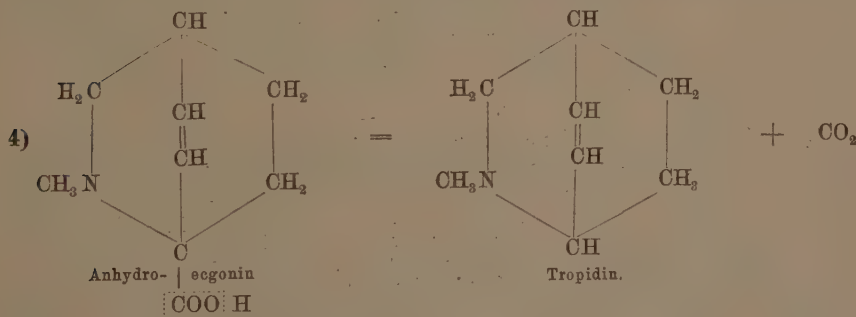
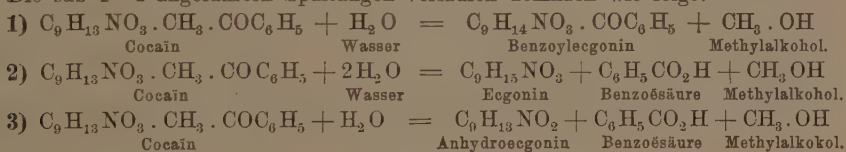
Im Anschluss an die Merling'sche Tropidinformel (Berl. Ber. XXIV 3108. s. d. Kommentar S. 371) gaben Einhorn und Tahara<sup>4)</sup> dem Anhydroecgonin die folgende Formel, so dass dem Ecgonin selbst eine der beiden hier aufgeführten Formeln zukommen würde.



Die Konstitutionsformel des Cocains ist demnach eine der beiden folgenden:



Die sub 1—4 angeführten Spaltungen verlaufen demnach wie folgt:



<sup>1)</sup> Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, S. 3035.

<sup>2)</sup> Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, S. 1338.

<sup>3)</sup> Stoehr, Ber. d. d. chem. Ges. XXII, S. 1127.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. XXVI. 324.

Die letzten Formeln zeigen auch die nahen Beziehungen des Cocains zum Atropin. Auf diesem Wege ist die Ueberführung des ersteren Alkaloids in das letztere ermöglicht. s. S. 372.

### Synthetisches Cocain. Ecgoninderivate.

Aus dem stickstoffhaltigen Spaltungsprodukte des Cocains, dem Ecgonin, kann auf 2 Wegen Cocain synthetisch dargestellt werden:

1) Man benzoylirt zunächst das Ecgonin durch Behandlung desselben mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und methylirt hierauf das gewonnene Benzoylecgonin durch Auflösen desselben in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas<sup>1)</sup>.

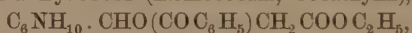
2) Man stellt aus Ecgonin zunächst durch Auflösen desselben in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäuregas den Mylester dar und führt diesen durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in das Benzoylderivat: das Cocain über.<sup>2)</sup>

Diese Verfahren werden technisch verworthen, indem aus den in den Cocablättern enthaltenen Ecgoninderivaten (den sog. „Nebenalkaloiden“ der Coca), dem Cinnamyl- und dem Isatropylcocain, durch Spaltung derselben mit Salzsäure zunächst Ecgonin und aus letzterem mit Hilfe dieser Methoden künstliches Cocain mit denselben Eigenschaften wie das natürliche gewonnen werden kann. Die bei der Spaltung des Isatropylcocains neben Ecgonin erhaltene Säure  $C_9H_8O_2$  wird Isatropasäure, Cocasäure, Truxillsäure genannt.

Substituirt man in dem obigen Verfahren den Methylalkohol durch andere Alkohole, das Benzoylchlorid durch andere Säurechloride, so erhält man eine ganze Anzahl von alkylirten Acylierungsprodukten des Ecgonins, welche in ihrer physiologischen Wirkung dem Cocain nahestehen.

Von solchen Körpern sind unter anderen folgende bekannt:

Benzoylecgoninäthylester (Homococain, Cocäthylin),



krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen. Schmelzp. 109°.

**Cinnamylcocain**,  $C_9NH_{10}CHO(C_6H_7O)CH_2COO CH_3$ , bildet kurze, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp. 121°. Es ist aus Ecgoninmylester und Cinnamylchlorid synthetisch dargestellt worden und ist auch in den Cocablättern enthalten, aus welchen es mit dem künstlichen völlig identisch isolirt werden kann. Dieses Cocainalkaloid wird durch Kaliumpermanganat sehr leicht oxydirt und können Verunreinigungen des Cocains mit demselben dadurch leicht erwiesen werden.

$\gamma$  **Isatropylcocain**,  $C_9H_{23}NO_4$ , wurde synthetisch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von  $\gamma$  Isatropylecgonin gewonnen, welches am besten durch Einwirkung von  $\gamma$  Isatropasäureanhydrid  $(C_9H_7O)_2O$  auf Ecgonin dargestellt wird. In den Cocablättern ist dieselbe Base enthalten. Dieses Alkaloid ist amorph und bildet amorphe Salze. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und unterscheidet sich von Cocain durch seine schwerere Löslichkeit in Ligoïn und in Ammoniaklösung. Es ist sehr giftig, wird aber durch Kaliumpermanganat nicht oxydirt. S. unter Prüfung.

**Benzoyl- $\psi$ -tropeïn** (auch Tropacocain genannt),  $C_8H_{14}NO(C_7H_7O)$ . Dieses vorzugsweise in der Java-Coca enthaltene Alkaloid ist von grossem theoretischen Interesse. Dasselbe ist nicht nach dem Schema der Cocabasen: Alkohol + aromatische Säure + Ecgonin — Wasser zusammengesetzt, sondern nach dem der Tropheine: aromatische Säure +  $\psi$ -Tropin — Wasser. Die Base bewirkt starke lokale Anaesthetie, während die mydriatische Wirkung unbedeutend ist. Es kann daher dieses Alkaloid als ein weiteres Bindeglied zwischen der Cocain- und Atropingruppe betrachtet werden. — Die freie Base schmilzt bei 49°, ist optisch inaktiv, äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligoïn und bildet krystallisirte Salze, von denen sich das Bromhydrat  $C_{15}H_{19}NO_2.HBr$  durch Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Base in Benzoësäure und  $\psi$ -Tropin gespalten.

<sup>1)</sup> C. Liebermann und F. Giesel. D.R.-P. 47602.

<sup>2)</sup> C. F. Boehringer & Söhne. D.R.-P. 47713.



**Rechtsecgonin. Rechtscocain.** Erwärmt man Egonin oder Egoninderivate (Benzoylsecgonin, Cocain u. a. m.) 24–72 Stunden lang mit einer concentrirten (30 procentigen) Aetzkalklösung, so lässt sich aus dem Reaktionsgemisch eine neue, optisch rechtsdrehende Base, das Rechtsecgonin<sup>1)</sup> isoliren. Das Rechtsecgonin krystallisirt aus Alkohol in tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 254° (der Schmelzpunkt des Egonins liegt bei 198°). Rechtsecgonin ist in absolutem Alkohol viel schwerer löslich als Egonin.

Aus dem Rechtsecgonin lassen sich auf dieselbe Weise wie aus dem Egonin alkylirte und acylirte Derivate gewinnen, welche das polarisirte Licht nach rechts drehen und den Linksecgoninderivaten analog physiologisch wirken. Ein das meiste Interesse beanspruchender Repräsentant dieser Reihe ist das Rechtscocain<sup>2)</sup>. Dieses Alkaloid kann in prismatischen Krystallen erhalten werden. Schmelzpunkt 43–45°.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in grossen (wahrscheinlich monoklinen) Blättern vom Schmelzpunkt 205°. (Das Linkscocainchlorhydrat bildet, aus absolutem Alkohol krystallisirt, breite (wahrscheinlich rhombische) Tafeln, Schmelzpunkt 181,5°.) Es ist in Wasser viel schwerer löslich als das Chlorhydrat des gewöhnlichen Cocains.

**Eigenschaften des Cocainhydrochlorids.** Das Cocainhydrochlorid bildet entweder farblose durchscheinende wasserfreie prismatische Krystalle, oder breite Tafeln, oder weisse glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 181,5°. Es ist indessen hierbei zu beachten, dass der Schmelzpunkt des Präparates wechselt, je nachdem man das Erhitzen bei der Schmelzpunktsbestimmung rasch oder langsam vornimmt. Bei langsamem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt bei etwa 180°, bei raschem Erhitzen kann man ihn über 200° finden. Es ist in 0,75 Th. kalten Wassers, leicht in wasserhaltigem, schwer in absolutem Alkohol löslich. Das Salz ist unlöslich in Aether, Petroleum, Benzin, Benzol und Toluol, löslich in Aceton und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral. Aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es mit 2 Molekülen Wasser in prismatischen Nadeln, welche ihr Wasser sehr leicht abgeben. Das aus Alkohol krystallisirte Salz ist wasserfrei und nach der Formel:  $C_{17}H_{21}NO_4HCl$  zusammengesetzt. Das Molekulargewicht ist 339,1. Es enthält 89,25 Proc. freie Base.

Die Lösungen besitzen einen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Gefühllosigkeit hervor. Die concentrirten wässrigen Lösungen werden durch Ammoniak und Alkalien gefällt. Kaliumpermanganat giebt in denselben einen krystallinischen violetten Niederschlag von Cocainpermanganat. Pikrinsäure fällt ein gelbes Pikrat. Verdünntere Lösungen geben mit Platin- und Goldchlorid einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Jodlösung einen braunen Niederschlag. Die ziemlich stark mit Salzsäure angesäuerte verdünnte, wässrige Lösung giebt mit Kaliumchromat einen orangegelben Niederschlag.

Die wässrigen Lösungen zersetzen sich in einiger Zeit, und ist es daher räthlich, solche nicht zu lange aufzubewahren.

**Prüfung.** I. Identitätsreaktionen. Man bereite eine Lösung von 0,25 g des Salzes mit 25 ccm Wasser. Die Lösung muss völlig klar und neutral sein.

1) 5 ccm dieser Lösung geben auf Zusatz von einem Tropfen Kalilauge zuerst eine weisse milchige Trübung, aus welcher sich zunächst weisse harzige Klümpchen, später feine, weisse Nadelchen abscheiden.

Diese Abscheidung (von freiem Cocain) löse sich sehr leicht in Weingeist und Aether auf.

2) Je 5 ccm der gleichen Lösung geben, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, auf Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchloridlösung einen weissen, flockigen Niederschlag (das Quecksilberdoppelsalz), auf Zusatz von Jodlösung einen braunen Niederschlag.

3) Setzt man zu 5 ccm der Lösung 5 Tropfen einer 5proc. Chromsäure-

<sup>2)</sup> A. Einhorn und A. Marquardt. Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXIII. p. 489.

<sup>3)</sup> A. Einhorn und A. Marquardt. Ber. d. d. chem. Ges. XXIII. p. 468. 979.

lösung, so bildet sich bei jedem einfallenden Tropfen ein deutlicher Niederschlag, welcher sich sofort wieder löst. Fügt man zu der klaren Lösung 1 ccm reine conc. Salzsäure, so entsteht sofort ein mehr oder weniger harziger, orange-gelber Niederschlag (von Cocaïnchromat). Bei allmählichem Zusatz der Salzsäure wird der Niederschlag mehr pulverig flockig. (K. Mezger<sup>1)</sup>.)

4) 5 ccm der Lösung geben auf Zusatz von 2 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung einen violetten Niederschlag (Giesel) von Cocaïnpermanganat.

5) Erwärmt man eine kleine Menge des Salzes mit alkoholischer Kalilauge in einem Reagircylinder, so trete alsbald der eigenartige Geruch des Benzoësäureäthyläthers auf. (Nachweis der Benzoylgruppe im Cocaïn.)

6) Eine Lösung von 0,1 g des Salzes in 1 ccm conc. Schwefelsäure (siehe 9) gebe, mehrere Minuten im Wasserbade erhitzt, auf Zusatz einiger Cubikcentimeter Wasser eine weisse krystallinische Ausscheidung von Benzoësäure, Nachweis der Benzoylgruppe im Cocaïn. (Biel.)

7) Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Salzes gebe mit Silbernitrat eine weisse Fällung von Chlorsilber.

## II. Nachweis von Verunreinigungen.

8) Eine kleine Probe des Salzes hinterlasse beim Verbrennen auf dem Platinbleche keinen Rückstand (anorganische Stoffe).

9) 0,1 g des Salzes löse sich in 1 ccm conc. Schwefelsäure unter Gasentwicklung (HCl) farblos auf. (Eine Gelb- oder Braunfärbung deutet auf mangelhafte Reinigung des Cocaïns. Eine Beimengung von Zucker oder von anderen organischen Stoffen giebt eine Braunfärbung, eine solche von Salicin eine Rothfärbung.)

10) 0,1 g des Salzes löse sich in 1 ccm Salpetersäure farblos auf. (Eine zufällige Verunreinigung mit Morphin giebt eine rothe Färbung).

11) Permanganatprobe: 0,1 g des Salzes werden in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst. Ein Tropfen einer 1proc. Kaliumpermanganatlösung rufe eine Violettfärbung hervor, welche in Laufe einer halben Stunde keine Abnahme zeige. Man achte hierbei darauf, dass kein Staub in die Lösung hineinfalle, welcher event. eine Reduktion der Permanganatlösung bewirken kann.

Diese Probe zeigt Verunreinigungen des Cocaïns mit Cinnamylcocaïn an, welches Alkaloid von Kaliumpermanganat vollkommen zerstört wird. Sind grössere Mengen dieser Cocabase in dem Cocaïn anwesend, so können mehrere Tropfen Permanganatlösung bei dieser Probe reducirt werden. Man kann hierbei annähernd rechnen, dass 1 Tropfen verbrauchter Permanganatlösung 0,4 Proc. Nebenalkaloidverunreinigung entspricht.

Man kann diese Probe verschärfen, indem man statt eines Tropfens einer 1proc. Permanganatlösung einen solchen einer 1promilligen Lösung zugiebt. Chemisch reines Cocaïnhydrochlorid hält diese Probe regelmässig (dasselbe gilt von guten im Handel anzutreffenden Waaren). Um die Färbung bei dieser verschärften Probe deutlicher hervortreten zu lassen, löse man besser 0,1 g des Salzes in 1 ccm Wasser und 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure.

12) Mac Lagan's Ammoniakprobe: 0,1 g des Salzes werden in 87 ccm Wasser gelöst und 3 Tropfen Ammoniak hinzugefügt. Die Lösung bleibe einen Moment lang klar, sie gebe dagegen bei heftigem Rühren mit einem Glasstabe sehr rasch einen krystallinischen Niederschlag (von freiem Cocaïn). In jedem Falle muss bei einem reinen Cocaïnhydrochlorid bei heftigem Rühren im Laufe von 5 Minuten eine Krystallisation erfolgen.

Tritt eine solche nicht ein, so ist das Cocaïnhydrochlorid, von mangelhafter Reinigung herrührend, mit Substanzen verunreinigt, welche die Kry-

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 1889. p. 697.

stallisation hindern. — Eine sofort beim Ammoniakzusatz auftretende milchige Trübung deutet auf eine Verunreinigung mit mehreren Procenten Isatropylcocaïn (welches in Ammoniak schwerer löslich ist als Cocaïn).

Eine Verunreinigung des Cocains mit dem giftigen Isatropylcocaïn wird durch die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches nicht erkannt. Es ist daher nöthig, wenn man sich von der Güte seines Präparates überzeugen will, die obige Probe noch auszuführen.

13) Eine Probe des Salzes, bei 100° erhitzt, gebe keine wesentliche Gewichtsabnahme (Abwesenheit von Krystallwasser). Vor mehreren Jahren war das bereits erwähnte wasserhaltige Cocaïnhlorhydrat  $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$  vorübergehend einmal im Handel. Es bildete feucht aussehende, völlig durchsichtige Säulen, ist aber nach dem Arzneibuche nicht zugelassen.

**Aufbewahrung.** Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

**Wirkung, Anwendung und Dosirung.** Das Cocain zeichnet sich durch seine Eigenschaft aus, die Endigungen der sensiblen Nerven vorübergehend zu lähmen, und zwar werden nur solche Nerventheile durch die Cocainwirkung beeinflusst, welche in direkte Berührung mit der Cocainlösung gelangen. Diese Eigenschaft hat dem Cocaïn seine weitgehende Anwendung als locales Anæstheticum verschafft.

Die Schleimhäute resorbiren Cocaïn aus seiner wässrigen Salzlösung mit grosser Leichtigkeit, und werden daher solche sehr rasch anästhesirt. Um an anderen Körperstellen eine Gefühllosigkeit hervorzurufen, muss man, da die Epidermis die Einwirkung der auf die Haut gebrachten Cocainlösung auf die Nervenendigungen verhindert, die Lösung subkutan injiciren, um sie mit den Nerven in Berührung zu bringen. Die Wirkung des Cocains tritt in einigen Minuten ein und hält 10—15 Minuten lang an.

Das Cocaïn hat in den wenigen Jahren seiner praktischen Verwendung eine sehr weitgehende therapeutische Bedeutung erlangt. Es findet Anwendung bei chirurgischen Operationen, Zahnextraktionen, zur Beseitigung von Zahn- und Brandwundschmerzen. Es ist ein unschätzbares Mittel bei operativen Eingriffen in die Nase, den Rachen, den Kehlkopf, die Urogenitalapparate, wie in der Ophthalmologie geworden. — Man verwendet zu Bepinselungen von Schleimhäuten 10—20procentige Cocainhydrochloridlösungen, zu Einträufelungen in das Auge 2—10procentige, zu Injektionen 5—10procentige Lösungen.

Bei Zahnextraktionen wird das Fleisch des kranken Zahnes zuerst mit der Cocainlösung eingerieben, hierauf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Pravazspritze einer 5procentigen Lösung eingespritzt. Man kann auf solche Weise in den meisten Fällen mit 0,0125—0,025 g Cocaïn. mur. nach 5—10 Minuten eine völlig schmerzlose Extraktion vornehmen.

Cocain, innerlich genommen, unterdrückt das Hunger- und Durstgefühl. Man verwendet es, um den Brechreiz bei Schwangerschaften und bei der Seckkrankheit zu beseitigen. Es findet ferner Anwendung zur Bekämpfung des Morphinismus. Vor dem länger fortgesetzten, regelmässigen Cocaingebrauch ist unbedingt zu warnen, da derselbe eine Nervenzerrüttung, entsprechend der chronischen Morphinvergiftung, hervorruft (Cocainismus).

Die grösste Einzelgabe betrage 0,05 g, die grösste Tagesgabe 0,15 g.

Der freihändige Verkauf von Cocain und seinen Salzen ist den Apotheken und Drogenhandlungen untersagt. Zum innerlichen Gebrauch bestimmte Arzneien, welche Cocain(salze) enthalten, dürfen ohne jedesmal erneute ärztliche Verordnung nur dann wiederholt abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Cocain(salzes) nicht mehr als 0,05 g beträgt. Cocainlösungen für subkutane Injektionen dürfen ohne jedesmal erneute ärztliche Verordnung nicht abgegeben werden.



## Codeinum phosphoricum.

**Kodeïnphosphat.** Phosphorsaures Kodeïn. Phosphate de Codeïne. Phosphat of Codeia.

Feine, weisse, bitter schmeckende Nadeln, welche sich leicht in Wasser, schwerer in Weingeist lösen. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Bei 100° verlieren 100 Th. Kodeïnphosphat nahezu 8 Th. an Gewicht.

0,01 g Kodeïnphosphat liefert mit 10 ccm Schwefelsäure beim Erwärmen eine farblose Lösung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, welche in 100 ccm einen Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett. In der wässerigen Lösung des Kodeïnphosphats (1=20) ruft Silbernitratlösung einen gelben, Kalilauge einen weissen Niederschlag hervor.

Die Lösung eines Körnchens Kaliumferricyanids in 10 ccm Wasser, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm der wässerigen Kodeïnphosphatlösung (1=100) nicht sofort blau gefärbt. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Kodeïnphosphats (1=20) werde durch Silbernitratlösung nicht verändert, durch Baryumnitratlösung nicht sogleich getrübt.

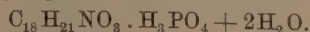
Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,1 g. Grösste Tagesgabe 0,4 g.

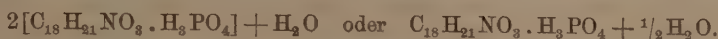
**Geschichtliches.** Das Kodein wurde im Jahre 1832 von Robiquet entdeckt und *Codeïne* (von *κώδεια* oder *κώδη*, Mohnkopf) genannt. Er schied es aus dem von Gregory zuerst dargestellten Doppelsalze, aus den Chlorhydraten des Morphins und Kodeins bestehend, ab. Anderson untersuchte und bestimmte diese Opiumbase näher.

**Darstellung.** Das Kodein ist zu 0,5–0,75 Proc. im Opium enthalten. Es wird als Nebenprodukt bei der Darstellung des Morphins nach der Robertson'schen und von Gregory modificirten Methode gewonnen. Der aus 100 g Opiumpulver mit kaltem Wasser erhaltene Auszug wird mit 100 g Marmorpulver gemischt, nach dem Absetzen und Dekanthiren zur Sirupsdicke eingedampft, dann in 8 Litern kaltem Wasser gelöst, filtrirt, wiederum bis auf 750 ccm eingedampft und noch heiss mit 50 g reinem Chlorcalcium in concentrirter Lösung und etwa 10 g Salzsäure vermischt, nach einiger Zeit filtrirt, nochmals weiter eingedampft, nach Beseitigung etwa ausgeschiedenen meconsauren Calciums bis zur Sirupsdicke abgedampft und zwei Wochen bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit in Gestalt dunkelbrauner Krystallmassen ein Doppelsalz, aus Morphin- und Kodeinhydrochlorid bestehend, ausgeschieden. Diese Salzmasse wird mit salzsäurehaltigem Wasser gelöst und umkrystallisirt, wiederum gelöst, mit thierischer Kohle entfärbt und die Lösung bis zum geringen Ueberschuss mit Aetzammon versetzt. Morphin wird dadurch vollständig ausgeschieden, während Kodein in Lösung bleibt. Die durch Filtration von dem Morphin befreite Lösung enthält Ammoniumchlorid und Kodeinhydrochlorid. Sie wird mit etwas Kalilauge versetzt und erwärmt, um einen Theil des Ammoniumchlorids zu zersetzen, dann zur Krystallisation eingedampft. Das Kodeinhydrochlorid, welches in 20 Th. kaltem Wasser löslich ist, krystallisirt zuerst heraus. Zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit, wird es in 5 Th. heissem Wasser gelöst, mit Aetzkali daraus das Kodein (in Gestalt einer öligen oder geschmolzenen Masse) abgeschieden, nach dem Erkalten und Erhärten in verdünnter Salzsäure gelöst, mit thierischer Kohle behandelt, dann wiederum mit Aetzkali ausgefällt und endlich aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt.

Zur Darstellung von Kodeinphosphat fügt man zu officineller Phosphorsäure soviel Kodein, dass die Lösung gerade noch schwach sauer reagirt. Sowohl beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung, als auch beim Fällen derselben mit einem Ueberschuss von starkem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur erhält man das dem Arzneibuche entsprechende Kodeinphosphat von der Zusammensetzung:



Wird das officinelle Kodeinphosphat der eben angegebenen Zusammensetzung aus verdünntem Alkohol unter Erwärmen umkrystallisirt, so erhält man ein wasserärmeres Präparat:

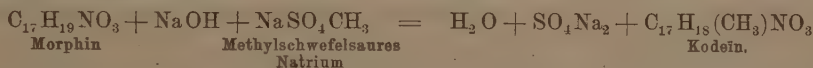


Ausserdem kommen im Handel noch Präparate vor, deren Phosphorsäuregehalt höher ist als dem Verhältniss  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  entsprechen würde (E. Schmidt, Apoth.-Ztg. 1890, 366).

Künstlich wird Kodein dargestellt durch Einwirkung von Methyljodid oder Methylchlorid auf eine alkalische Morphinlösung (Dott):



Ferner durch Erhitzen von methylschwefelsaurem Natrium mit alkalischer Morphinlösung (Knoll):



**Eigenschaften.** Kodeinphosphat bildet feine weisse Krystallnadeln und ist in 4 Theilen Wasser, in Alkohol schwerer löslich; daher wird die konc. wässerige Lösung durch Alkohol gefällt. Die wässerige Lösung schmeckt bitter und reagirt schwach sauer.

Bei 100° C. verliert das Kodeinphosphat alles Krystallwasser, dessen Menge das Arzneibuch auf nahezu 8 Proc. normirt. Hieraus ergibt sich, dass das officinelle Kodeinphosphat das nach der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzte sein soll. Dieses Kodeinphosphat besteht aus 69 Proc. Kodein  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ , 22,6 Proc. Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 8,3 Proc. Wasser  $\text{H}_2\text{O}$ . Sein Mol.-Gewicht ist = 433. — Nach E. Schmidt ist es eine charakteristische Eigenschaft des reinen Kodeinphosphats, sich beim Trocknen bei 100° nicht oder kaum grau zu färben, während unreine Handelspräparate diese Färbung annehmen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das officinelle Kodeinphosphat ein saures Salz der Phosphorsäure, da 1 Mol. Base mit 1 Mol. der dreibasischen Phosphorsäure verbunden ist. — Durch Einwirkung ätzender Alkalien auf die Lösungen der Salze des Kodeins, also auch auf diejenige des Kodeinphosphates, wird die freie Base, das Kodein  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  in Freiheit gesetzt.

Das freie Kodein krystallisirt aus wasserfreiem Aether oder Benzin als wasserfreie Base  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ , aus Wasser oder wasserhaltigem Aether als Hydrat der Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Freies Kodein löst sich in 80 Th. Wasser von mittlerer Temperatur oder 17 Th. siedendem Wasser. In Weingeist, Aether, Chloroform ist es leicht, weniger leicht in Benzin löslich. Ferner löst es sich in etwa 85 Th. Ammoniakflüssigkeit, sehr viel weniger in Kali- oder Natronlauge (Unterschied vom Morphin).

Wie schon unter Apomorphin angegeben wurde, wird Kodein durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140° ebenso wie Morphin in Apomorphin umgewandelt, s. S. 309.

Aus diesem Spaltungsvorgange und aus der Möglichkeit, das Morphin durch Methylierung in Kodein überzuführen, ergibt sich, dass das Kodein ein Methylläther des Morphins ist:



Eine nähere Konstitutionsformel für das Kodein aufzustellen, ist so lange verfrüht, als die Konstitution des Morphins nicht mit Sicherheit feststeht.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktion ist das Verhalten der Lösung des Kodeins in konc. Schwefelsäure gegenüber oxydirenden Agentien aufgenommen worden: 0,01 g Kodeinphosphat löst sich in 10 ccm konc. Schwefelsäure ohne Färbung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, welche in 100 ccm 1 Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett. Hierdurch unterscheidet sich das Kodein vom Morphin, dessen Salze sich nur in neutraler Lösung mit Eisenchlorid blau oder violett färben. Uebrigens wirken andere Oxydationsmittel in ähnlicher Weise, z. B. nach einiger Zeit schon der Sauerstoff der Luft, in kürzester Zeit auch Salpetersäure. — In der wässerigen Lösung des Kodeinphosphats (1 = 20) ruft Silbernitratlösung einen gelben, Kalilauge einen weissen Niederschlag hervor. Der gelbe Niederschlag ist Silberphosphat, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich, der weisse Niederschlag die freie Kodeinbase, zum Unterschiede vom Morphin im Ueberschuss von Kalilauge unlöslich. — Auf Verunreinigungen ist in folgender Weise zu prüfen:

1) Die Lösung eines Körnchens Kaliumferricyanids in 10 ccm Wasser, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm der wässerigen Kodeinphosphatlösung (1 = 100) nicht sofort blau gefärbt. Diese Prüfung fahndet auf eine Beimischung von Morphin. Man wird gut thun, sie mit einer Durchschnitsprobe anzustellen. Der Mechanismus der Reaktion ist der, dass durch etwa beigemengtes Morphin das Kaliumferricyanid zu Kaliumferrocyanid reducirt wird, so dass alsdann „Berliner Blau“ entsteht. Die Beobachtung ist sofort anzustellen. — 2) Die wässerige, durch Salpetersäure angesäuerte Lösung des Kodeinphosphates (1 = 20) werde durch Silbernitratlösung nicht verändert (weisse Trübung = Chlor; der Zusatz von Salpetersäure ist nothwendig, um das Silberphosphat in Lösung zu halten), durch Baryumnitratlösung nicht sogleich getrübt. (Spuren von Schwefelsäure sind daher gestattet.)

Um sich ein sicheres Urtheil über den Werth eines Kodeinphosphates zu bilden, führt man eine Bestimmung des Kodeingehaltes zweckmässig in folgender Weise aus: Man löst 0,2 g Kodeinphosphat in 5 ccm Wasser, setzt 3 ccm Kalilauge zu und schüttelt 3 mal hintereinander mit je 5 ccm Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformauszüge werden in einem Glasschälchen verdunstet, das in Krystallen hinterbleibende Kodein bei 120° getrocknet und gewogen. Der Rückstand muss mindestens 0,13 g (an wasserfreiem Kodein) betragen und ist noch auf völlige Flüchtigkeit beim Verbrennen zu prüfen.

**Aufbewahrung.** Vorsichtig. Lichtempfindlich ist das Kodeinphosphat nicht.

**Anwendung.** Kodein ist ein Narcoticum, wirkt aber milder als Morphin. Von dem letzteren soll es sich dadurch vortheilhaft unterscheiden, dass es keine üblen Neben- und Nachwirkungen erzeugt, auch Verstopfung nicht verursacht. Es ist daher an Stelle des Morphins namentlich bei Kindern, schwächeren und älteren Personen angezeigt.

Die grösste Einzelgabe beträgt 0,1 g, die grösste Tagesgabe 0,4 g.

Der freihändige Verkauf von Kodeinphosphat ist den Apotheken und Drogenhandlungen untersagt. Arzneien, welche Kodeinphosphat enthalten, dürfen ohne jedesmal erneute ärztliche Verordnung nur dann abgegeben werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Kodeinphosphates nicht mehr als 0,1 g beträgt.



## Coffeinum.

**Koffein. Kaffein. Caffeinum. Theinum. Guaraninum. Caffeine. Theine. Guanine. Caffeine.**

Weisse, glänzende, biegsame Nadeln, mit 80 Th. Wasser eine farblose, neutrale, schwach bitter schmeckende Lösung gebend. 1 Th. Koffein wird von 2 Th. siedendem Wasser zu einer Flüssigkeit gelöst, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Koffein löst sich in nahezu 50 Th. Weingeist und in 9 Th. Chloroform; in Aether ist es wenig löslich. An der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassers; bei 100° wird es wasserfrei. — Es schmilzt bei 230,5°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bereits bei 180° ohne Rückstand zu sublimiren.

Wird eine Lösung von 1 Th. Koffein in 10 Th. Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbrother Rückstand, welcher bei sofortiger Einwirkung von wenig Ammoniakflüssigkeit schön purpurroth gefärbt wird. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Koffein werde durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt. Schwefelsäure und Salpetersäure sollen mit Koffein keine Färbung geben. Gerbsäurelösung ruft in der wässerigen Koffeinelösung einen starken Niederschlag hervor, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 1,5 g.

**Geschichtliches.** Koffein wurde 1820 von Runge, 1821 von Pelletier, Caventou und Robiquet aus dem Kaffee rein dargestellt, später von Liebig und Wöhler seiner Zusammensetzung nach studirt. Das Koffein fand Oudry 1827 im Chinesischen Thee, Th. Martius 1840 in der Guarana, Stenhouse 1843 im Paraguaythee, Attfield 1865 in der Kolanuss. Man fand es bis zu 5 Proc. in der Guarana, den Früchten von *Paullinia sorbilis*, zu 2—3 Proc. im Chinesischen Thee, zu 0,5—1 Proc. im Kaffee, zu 1—1,2 Proc. in den trocknen Kaffeeblättern, zu 0,5—1 Proc. im Paraguaythee (den trocknen Blättern von *Ilex Paraguayensis*), zu 2 Proc. in der Guru- oder Kolanuss. Die Benennungen Koffein, Thein, Guaranin, Psoralein bezeichnen einen und denselben Körper. In den genannten Pflanzen ist das Koffein an Kaffee-gerbsäure und andere, den Gerbstoffen verwandte Säuren, gebunden. Strecker stellte das Koffein künstlich aus dem Theobromin dar.

**Darstellung.** Die Gewinnung des Koffeins erfolgt gegenwärtig fast nur noch aus dem Theestaub bez. Theekehrich, welcher höchstens etwa 1,7 Proc. Koffein enthält, übrigens zum Zwecke der Steuerersparnis in denaturirtem Zustande verarbeitet wird. Die Darstellung von Koffein ist zur Zeit höchst unlohnend. Während das kg Koffein vor etwa 25 Jahren noch 200 Mark kostete, stellt es sich jetzt auf 16 Mark.

Die Darstellung von Koffein im pharm. Laboratorium ist zwar nicht lohnend, aber zu Uebungszwecken zu empfehlen. Sie lässt sich zweckmässig mit einer Bestimmung des Koffeingehaltes im Thee verbinden.

a) Darstellung kleinerer Mengen. Man zieht 100 g gepulverten chinesischen Thee 4 mal mit heissem, destillirtem Wasser aus. Die filtrirten Auszüge werden eingedampft und schliesslich unter Zusatz von 10—15 g gebrannter Magnesia zur Trockne

gebracht. Der trockne, gepulverte Rückstand wird alsdann mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt in der Regel ein etwas grünlich gefärbtes „Rohkoffein“, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

b) Darstellung grösserer Mengen. Die fabrikmässige Darstellung von Koffein erfolgt, wie schon bemerkt, aus dem Theestaube. Man extrahirt denselben mehrmals mit heissem Wasser, bringt die Auszüge durch Eindampfen zur Extrakt-konsistenz und zieht aus diesem Extrakt, nachdem zur Abscheidung von Gerbsäure etc. Kalkmilch zugesetzt worden ist, das Koffein durch Behandeln mit Weingeist aus. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes hinterbleibt ein Rohkoffein, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

In den letzten Mutterlaugen, sirupsdicken, stinkenden Flüssigkeiten, hat Kossel eine von ihm Theophyllin genannte neue Base gefunden, welche nach seinen Untersuchungen der Formel  $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$  entspricht und = Dimethylxanthin, aber verschieden von Theobromin ist.

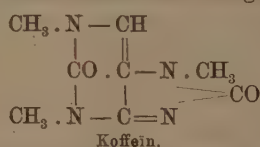
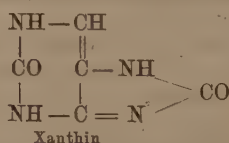
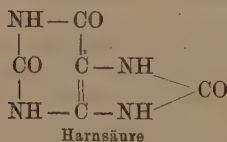
**Eigenschaften.** Koffein stellt, aus Wasser krystallisirt, weisse, biegsame, seidenglänzende Nadeln dar, welche in der Regel zu einer wolligen Masse verwirft sind. Es löst sich in etwa 80 Th. Wasser von 15°, oder in 2 Th. siedendem Wasser. Diese letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Es löst sich ferner in etwa 50 Th. Weingeist oder in 9 Th. Chloroform, dagegen ist es weniger löslich in Aether und noch weniger in Schwefelkohlenstoff. Das aus Wasser krystallisirte Koffein entspricht der Zusammensetzung  $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$  (Mol.-Gewicht = 212). Das aus absolutem Alkohol oder Aether krystallisirte ist wasserfrei =  $C_8H_{10}N_4O_2$ . Das wasserhaltige Koffein verliert sein Krystallwasser bei 100° völlig, ein Theil desselben entweicht jedoch schon beim Aufbewahren in trockner Luft, wobei das Koffein einigermaßen ein verwittertes Aussehen annimmt. Beim Erhitzen auf 180° sublimirt Koffein als farb- und geruchloser Dampf, bei weiterem Erhitzen schmilzt es bei 230,5°.

Obleich das Koffein nicht alkalisch reagirt, so ist es doch zu den Basen bez. Alkaloiden zu rechnen, da gut charakterisirte Salze desselben bekannt sind. Allerdings bildet es Salze nur mit starken Säuren, solche mit schwachen Säuren sind, wahrscheinlich wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, wenig bekannt. So z. B. sind die angeblichen Citrate oder Laktate oder Arsenite des Koffeins meist als Gemenge von Koffein mit den betreffenden Säuren erkannt worden. Aus seinen Salzlösungen wird Koffein durch Ammoniak oder durch ätzende Alkalien nicht leicht gefällt, da es in Alkalien noch leichter löslich ist als in reinem Wasser.

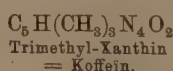
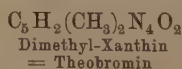
Ueber die Identitätsreaktion siehe unter Prüfung.

Nicht ohne Wichtigkeit ist der Umstand, dass die Löslichkeit des Koffeins in Wasser durch gewisse Substanzen, z. B. Kaliumbromid, Natriumbenzoat, Natriumsalicylat, Natriumcinnamylat, Antipyrin, sehr erheblich gesteigert wird, s. weiter unten.

**Chemie.** Das Koffein ist ein Derivat des Xanthins, welches seinerseits in nahen Beziehungen zur Harnsäure steht, wie die nachstehenden Konstitutionsformeln zeigen:



Andererseits zeigen nachfolgende Formeln die Zugehörigkeit des Theobromins und des Koffeins zum Xanthin:



Diese Verwandtschaft zur Harnsäure, zum Xanthin und Theobromin kommt auch in einigen Reaktionen des Koffeins zum Ausdrucke. So lässt sich z. B. das Koffein durch Einwirkung von Methyljodid auf Theobromin künstlich gewinnen.

Durch Einwirkung von Barythydrat oder alkoholischer Kalilauge auf Koffein entsteht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Koffeidin:



Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Koffein entsteht entweder Amalinsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , oder Cholestrophan,  $\text{C}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Durch Eindampfen des Koffeins mit Chlorwasser entsteht gleichfalls Amalinsäure.

1895 ist das Koffein, vom Dimethyl-Malonylharnstoff ausgehend, durch E. Fischer synthetisch dargestellt worden, wodurch auch die Richtigkeit der angegebenen Konstitutionsformel erwiesen ist.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktion giebt das Arzneibuch folgende an: Dampft man 0,1 g Koffein mit 10 ccm Chlorwasser in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelbröthlicher Fleck, welcher beim Aufblasen von Ammoniakdämpfen purpurroth wird. Beruht auf der Bildung von Amalinsäure; Ammoniakgas färbt Amalinsäure allmählich roth bis dunkelviolet und die entstandene Verbindung (= Murexoïn) löst sich mit purpurrother Farbe in Wasser; ähnliche Reaktionen geben auch Theobromin und Harnsäure = Isopurpur- (Murexid-) Reaktion. Xanthin giebt nach der Oxydation mit Ammoniak keine Färbung, wohl aber mit Kali- oder Natronlauge.

Auf Verunreinigungen wird wie folgt geprüft:

Die kalt gesättigte wässrige Lösung werde durch Chlorwasser oder Jodlösung (d. i. Jodjodkalium) nicht getrübt, durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt. Durch die Trübung mit Chlorwasser wollte man augenscheinlich Theobromin auffinden, welches durch Einwirkung von gasförmigem Chlor in die schwerlöslichen, farblosen Krystalle der Amalinsäure übergeht. Diese Reaktion hat indessen keinerlei praktischen Werth. Eine Trübung mit Jodlösung, welche Koffein nicht fällt, würde fremde Alkaloïde anzeigen, eine durch Ammoniak bewirkte Färbung dagegen färbende Verunreinigungen.

Schwefelsäure und Salpetersäure sollen mit Koffein keine Färbung geben. Rothfärbung mit Salpetersäure würde auf Morphin oder Brucin hinweisen. Bezüglich der Färbung mit Schwefelsäure ist folgendes zu beachten: Reines Koffein löst sich in Schwefelsäure allerdings ohne Färbung auf. Dunkel-färbung könnte auf Kohlehydrate, z. B. Zucker, eine Röthung auf Salicin hinweisen. Bei den gegenwärtig im Handel befindlichen Koffeinsorten tritt in der Regel eine schwache Gelbfärbung mit Schwefelsäure ein. — Gerbsäurelösung ruft in der wässrigen Koffeidlösung einen starken Niederschlag von Koffeintannat hervor, welches sich aber in einem Ueberschusse von Gerbsäure wieder auflöst. Dieses letztere Verhalten zeigen auch einige andere Alkaloïde.

**Aufbewahrung.** Dieselbe geschieht, abweichend von den Bestimmungen früherer Pharmakopoëen, vorsichtig, da man sich überzeugte, dass Koffein doch keine ganz unschuldige Substanz ist. Wegen des leichten Verwitterns bewahre man das Koffein in gut geschlossenen Gefässen an nicht zu warmem Orte auf.

**Wirkung und Anwendung.** In kleinen Gaben wirkt Koffein erregend auf das Grosshirn. Grosse Gaben bewirken toxische Erscheinungen.

Man giebt es subkutan und innerlich bei Neuralgien, Migräne, bei Herzkranken als Ersatzmittel der Digitalis im Stadium der gestörten Kompensation, wo es auch diuretisch wirkt. Als Antidot bei Vergiftungen mit Morphin und Curare, sowie curareartigen Substanzen. Grösste Einzelgabe 0,5 g. Grösste Tagesgabe 1,5 g.

**Coffeinum hydrobromicum**, Bromwasserstoffsäures Koffein,



Farblose, durchsichtige Krystalle, welche in Berührung mit Wasser oder Weingeist Zerlegung erfahren.

**Coffeinum citricum**,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , ist nur unter bestimmten Bedingungen zu erhalten (s. Archiv. Pharm. 1893. 10).



**Coffein-natr. benzoicum.** Durch Eindampfen einer wässerigen Lösung gleicher Theile Koffein und Natriumbenzoat zu erhalten.

**Coffein-natr. salicylicum.** Aus gleichen Theilen Koffein und Natriumsalicylat wie das vorige zu bereiten.

**Coffeinum-natr. cinnamylum.** Aus gleichen Theilen Koffein und zimmtsauerm Natrium wie die vorigen darzustellen.

**Aethoxycoffein**,  $C_8H_9(OC_2H_5)_4N_4O_2$ , entsteht beim Kochen von Bromkoffein mit alkoholischem Kali. Farblose Krystallnadeln, Schmelzpunkt 139°. Gegen Migräne empfohlen.

**Coffeintrijodid**, richtiger jodwasserstoffsäures Dijodkoffein,  $C_8H_{10}N_4O_2J_2$ ,  $HJ + 3H_2O$ , metallglänzende, dunkelgrüne Prismen, in Weingeist leicht löslich, wird von Granville als mildes Jodpräparat zur inneren Anwendung empfohlen.

Der Verkauf von Koffein zu Heilzwecken ist den Drogisten untersagt. Arzneien, welche Koffein und seine Salze enthalten, dürfen ohne jedesmal erneute ärztliche Verordnung nur dann wiederholt angefertigt werden, wenn die Gesamtmenge des verordneten Koffeins nicht mehr als 0,5 g, oder die bestimmungsmässige Einzelgabe nicht mehr als 0,25 g beträgt. — Der freihändige Verkauf von Zeltchen, welche nicht mehr als 0,1 g Koffein enthalten, ist den Apotheken gestattet.

## Coffeinum natrio-benzoicum.

**Koffein-Natriumbenzoat.** Benzoate de soude au caféine. Benzoate of sodio-caffeine.

Ein weisses, amorphes Pulver oder eine weisse, körnige Masse, ohne Geruch, von bitterem Geschmacke, mit 2 Theilen Wasser sowie mit 40 Theilen Weingeist eine farblose, Lackmuspapier nicht verändernde Lösung liefernd.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einem engen Probirrohre entwickelt das Salz weisse Dämpfe, welche sich an den kälteren Theilen des Glases zu einem, aus feinen Nadeln bestehenden Anfluge verdichten. Wird Koffein-Natriumbenzoat mit Chloroform erwärmt, so hinterlässt das Filtrat nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher die Reaktionen des Koffeins zeigt.

Die wässerige Lösung des Koffein-Natriumbenzoats (1 = 10) scheidet auf Zusatz von Salzsäure weisse, in Aether lösliche Krystalle ab. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen Lösung des Salzes (1 = 10) einen hellbraunen, auf Zusatz von Salzsäure und Weingeist wieder verschwindenden Niederschlag hervor.

Werden 0,5 g Koffein-Natriumbenzoat wiederholt mit je 5 ccm Chloroform ausgekocht, so soll das abfiltrirte Chloroform nach dem Verdunsten mindestens 0,22 g trockenes Koffein hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 1,0 g. Grösste Tagesgabe 3,0 g.

**Geschichtliches.** Im Jahre 1882 theilte Tanret mit, dass es möglich sei, Koffein durch gewisse Salze (Natriumbenzoat, Natriumsalicylat, Natriumcinnamat) in eine leicht lösliche Form zu bringen, so dass solche Lösungen sich nicht nur zum Gebrauche per os,

sondern auch zu subkutanen Injektionen eignen. Die auf Grund dieser Mittheilung dargestellten Präparate haben sich sehr rasch in die Therapie eingeführt.

**Chemie.** Das Koffein (s. S. 522) ist eine schwache Base der Zusammensetzung  $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ . Es löst sich erst in etwa 80 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Diese relative Schwerlöslichkeit begünstigt die therapeutische Verwendung des Koffeins nicht, was um so mehr in's Gewicht fällt, als auch gut charakterisirte bezw. ohne Zersetzung lösliche Salze des Koffeins nicht bekannt sind.

Deshalb erregte die Mittheilung von Tanret, dass sich Koffein durch Natriumbenzoat in eine lösliche Form bringen lasse, das Interesse der Therapeuten in hohem Grade.

Bereitet man eine Lösung von 1 Th. Natriumbenzoat in 3 Th. Wasser, so löst sich in derselben etwa 1 Th. Koffein glatt auf. Aus dieser Lösung krystallisirt das Koffein nicht aus, auch lässt sie sich ohne Veränderung beliebig mit Wasser verdünnen.

Man erklärt sich diese Thatsache durch die Annahme, das Koffein habe sich mit dem Natriumbenzoat zu einem „Doppelsalze“ verbunden. Abgesehen davon, dass diese Bezeichnung nicht dem entspricht, was wir gewöhnt sind, uns unter Doppelsalzen vorzustellen, wäre diese Annahme erst noch zu beweisen. Bisher sind jedoch diese sog. Doppelsalze noch nicht krystallisirt erhalten worden. Deshalb bedeutet das Wort Doppelsalz, in dem Sinne, wie es hier gebraucht wird, lediglich eine Umschreibung der Thatsachen. Man kann sich darauf beschränken zu sagen: Koffein und Natriumbenzoat vereinigen sich zu einer in Wasser löslichen, übrigens sehr lockeren Verbindung.

Tanret theilte in der schon erwähnten Abhandlung mit, er habe das betreffende Präparat in molekularen Verhältnissen der Formel



entsprechend dargestellt und giebt als Gewichtsverhältnisse an: 244 Th. Koffein und 288 Th. Natriumbenzoat. Daraus würden 532 Th. Koffein-Natriumbenzoat zu erhalten sein, und das Präparat würde nach der Gleichung

$$532 : 244 = 100 : x \quad x = 45,8$$

45,8% Koffein enthalten. Diese Mittheilung ist in alle späteren Publikationen übergegangen und scheint auch von den Bearbeitern des vorliegenden Artikels zu Grunde gelegt worden zu sein.

Indessen ist es geradezu unendlich, wie Tanret zu dem Molekulargewicht 244 für das Koffein gelangt ist. Hier muss unbedingt ein Rechenfehler untergelaufen sein. Berechnen wir das von ihm gewählte molekulare Verhältniss richtig

$$\underbrace{C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O}_{212 \text{ Koffein}} + \underbrace{2C_6H_5CO_2Na}_{288 \text{ Natriumbenzoat}} = \underbrace{C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O + 2C_6H_5CO_2Na}_{500 \text{ Koffein-Natriumbenzoat}}$$

so ergibt sich, dass sich 212 Th. Koffein mit 288 Th. Natriumbenzoat zu 500 Th. Koffein-Natriumbenzoat verbinden, und dass dieses Präparat alsdann 42,4 Th. Koffein enthalten wird. Da nun ein solches Präparat den Anforderungen des Arzneibuches, welches merkwürdigerweise eine Darstellungsvorschrift nicht gegeben hat, nicht entsprechen würde, so erscheint es richtiger, dem Vorgange einer amerikanischen Vorschrift mit autoritativer Gültigkeit zu folgen und das Koffein-Natriumbenzoat aus gleichen Theilen Koffein und Natriumbenzoat herzustellen.

**Darstellung.** Da das Arzneibuch das Koffein-Natriumbenzoat als ein weisses, geruchloses Pulver beschreibt, dessen konc. Lösung (1 + 2) farblos ist, so ergibt sich daraus, dass das zu verwendende Natriumbenzoat das aus künstlicher Säure gewonnene, reine Präparat sein soll. Man verfährt also wie folgt:

Man löst 100 Th. Natriumbenzoat (*Natrium benzoicum ex acido artificiali*) in 300 Th. Wasser und setzt zu dieser Lösung 100 Th. Koffein. Dieses löst sich unter diesen Umständen ziemlich leicht auf. Sollten noch einige Kryställchen ungelöst umherschweben, so unterstützt man deren Auflösung durch gelindes Wärmen. Sobald völlige Auflösung eingetreten ist, prüft man die Lösung, ob sie klar ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so filtrirt man und wäscht das Filter mit warmem Wasser nach. Ferner stellt man die Reaktion der Lösung fest. Sehr häufig ist das Natriumbenzoat des Handels alkalisch, und dann reagirt natürlich auch die Koffein-Natriumbenzoatlösung alkalisch. In diesem Falle fügt man tropfenweise eine alkoholische Benzoësäurelösung ( $1 = 10$ ) hinzu, bis die Lösung neutral ist oder eben wahrnehmbar sauer reagirt.

Sind alle diese Vorbedingungen erfüllt, dann dampft man die Lösung unter Umrühren mit einem sauberen, flachen Spatel aus Holz in einer Porzellanschale zur Trockne. Namentlich gegen das Ende ist im Interesse der gleichmässigen Vertheilung gut zu rühren. Man trocknet schliesslich im Trockenschranke zu Ende, verwandelt den Salzurückstand in ein grobes Pulver, trocknet dieses nochmals nach und füllt es in die vorgewärmten Gefässe. Sollte während des Eindampfens die Flüssigkeit sich etwas dunkler färben, so sei man ohne Sorge, das Präparat fällt schliesslich doch weiss aus. 100 Th. Koffein und 100 Th. Natriumbenzoat geben 200 Th. Koffein-Natriumbenzoat.

**Eigenschaften.** Das Koffein-Natriumbenzoat bildet ein weisses, geruchloses, amorphes Pulver oder eine weisse, körnige Masse. Aus dieser Beschreibung ergibt sich, dass zur Darstellung ein aus künstlicher Benzoësäure hergestelltes Natriumbenzoat zu benutzen ist. Verwendete man nämlich das aus der Benzoësäure des Arzneibuches hergestellte Natriumsalz, so würde das Präparat bräunlich gefärbt und nicht geruchlos sein. Es besitzt den bitteren Geschmack des Koffeins und giebt mit 2 Th. Wasser sowie mit 40 Th. Weingeist klare, farblose Lösungen, welche Lackmuspapier nicht verändern, also neutral sind. So ist nämlich der Text des Arzneibuches sinngemäss aufzufassen, während der Wortlaut streng genommen sagt, dass das Präparat mit einer Mischung aus 2 Th. Wasser und 40 Th. Weingeist eine neutrale Lösung giebt u. s. w. Für die Prüfung der Alkalinität ist namentlich die Reaktion der wässerigen Lösung ausschlaggebend, denn gegen alkoholische Lösungen ist Lackmus sehr viel weniger empfindlich.

Chemisch ist das Präparat als eine ziemlich lockere Verbindung von 1 Mol. Koffein mit etwa 2 Mol. Natriumbenzoat aufzufassen. Man kann ihm also die Formel  $[C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O + 2(C_7H_5O_2Na)]$  zuertheilen. Dieser Formel würde ein Procentgehalt von 42,4 Proc. Koffein entsprechen. Dass die Verbindung beider Komponenten nur sehr locker ist, kommt dadurch zum Ausdruck, dass beim Erhitzen sowohl wie beim Ausziehen des Präparates mit Chloroform das Koffein wieder abgespalten wird unter Hinterlassung von Natriumbenzoat.

Erhitzt man also das Koffein-Natriumbenzoat (0,5 g) zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem engen Probirrohr vorsichtig über kleiner Flamme, so dass noch keine Verkohlungen des Natriumbenzoates eintritt, also etwas höher als  $180^\circ$ , so verflüchtigt sich das Koffein in Form weisser Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen der Gefässe als weisse Krystallnadeln ansetzen. Im Rückstand hinterbleibt das Natriumbenzoat. Hatte man zu hoch erhitzt, so zersetzt sich das letztere unter Verbreitung eines bittermandelölartigen Geruches. — Zieht man Koffein-Natriumbenzoat unter Erwärmen mit Chloroform aus, so hinterlässt dieses beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der aus Koffein besteht. Dass in der That das Sublimat sowie der Verdampfungsrückstand des Chloroforms aus Koffein besteht, ergibt sich daraus, dass sie ohne Rückstand verbrennen, ferner dass sie beim Eindampfen mit Chlorwasser gelbrothe Rückstände liefern, die durch sofortige Einwirkung von wenig Ammoniakflüssigkeit schön purpurroth gefärbt werden.

Versetzt man die 10procentige wässerige Lösung des Koffein-Natriumbenzoats mit Salzsäure, so wird die Verbindung gespalten. Es entsteht Natriumchlorid, welches in Lösung bleibt, während Koffein<sup>1)</sup> und Benzoësäure sich

<sup>1)</sup> Bei Zusatz von viel Salzsäure geht Koffein als salzsaures Salz in Lösung.



krystallisirt abscheiden. Durch Zusatz von Aether werden die Krystalle gelöst. — Bringt man zu der 10procentigen wässerigen Lösung etwas Eisenchloridlösung, so fällt hellbraunes Ferribenzoat aus. Durch Zusatz von Salzsäure wird dieses wieder in Ferrichlorid übergeführt. Gleichzeitig aber tritt wie vorher Abscheidung von Koffein und Benzoësäure in Krystallen auf, welche durch Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gehen. Die Flüssigkeit ist jetzt klar und hat die Farbe einer mehr oder weniger verdünnten Eisenchloridlösung.

**Prüfung.** Von den schon erwähnten physikalischen Prüfungen abgesehen, schreibt das Arzneibuch eine Feststellung des Koffeingehaltes vor.

Man bringt 0,5 g feingepulvertes Koffein-Natriumbenzoat in ein Kölbchen von 30—50 ccm Inhalt, giesst 5 ccm Chloroform auf und erhitzt unter Umschwenken und gelegentlichem Ersatz des verdampften Chloroforms auf dem Wasserbade zum Sieden. Dann filtrirt man das noch warme Chloroform in ein gewogenes, trockenes Kölbchen, giesst neue 5 ccm Chloroform auf und verfährt wie vorher. So zieht man fünfmal mit je 5 ccm Chloroform aus. Die vereinigten Auszüge werden alsdann in dem schon erwähnten, gewogenen, trockenen Kölbchen der freiwilligen Verdunstung bei mässiger Wärme (25—30°) überlassen. Schliesslich trocknet man kurze Zeit (10—15 Minuten) im Wasserbadtrockenschrank. Man soll alsdann mindestens 0,22 g trockenes Koffein (entsprechend 44 Proc.) erhalten. Der Text ist hier nicht sehr klar. Es heisst „...“, so soll das abfiltrirte Chloroform nach dem Verdunsten mindestens 0,22 g trockenes Koffein hinterlassen“. Nun krystallisirt das Koffein mit 1 Mol.  $H_2O$  und giebt dieses beim Erwärmen auf 100° wieder völlig ab. Meint das Arzneibuch nun, das Koffein solle durch Trocknen bei 100° in wasserfreies Koffein verwandelt werden? Alsdann wäre das Austrocknen bis zum konstanten Gewicht (also etwa 2 Stunden lang) fortzusetzen. Wir glauben jedoch nicht, dass dies der Sinn des Textes ist. 0,22 g wasserfreies Koffein entsprechen nämlich 0,24 g Koffein +  $1H_2O$ . Demnach würde das Arzneibuch einen Mindestgehalt von 48 Proc. Koffein fordern. Das ist aber nach dem unter „Chemie“ Gesagten nicht wohl anzunehmen. Wir glauben daher, dass unter „trockenem Koffein“ das lufttrockene, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende gemeint ist und halten daher die oben gegebene Erläuterung der Prüfungsvorschrift für die richtige. Das von uns vorgesehene Trocknen während 10—15 Minuten hat den Zweck, die geringen Mengen Wasser wegzuschaffen, welche dem Verdunstungsrückstand des Chloroforms unvermeidlich anhaften.

**Aufbewahrung.** Das Koffein-Natriumbenzoat ist vorsichtig aufzubewahren. Da man vorschrieb, das Koffein vorsichtig aufzubewahren, so musste man das Gleiche für ein Präparat fordern, welches 44 Proc. Koffein, und noch dazu in sehr leicht resorbirbarer Form, enthält. Obgleich es nicht gerade hygroskopisch ist, so bewahre man es doch in gut schliessenden Gefässen auf.

**Anwendung.** Der wirksame Bestandtheil des Koffein-Natriumbenzoates ist das Koffein; das Natriumbenzoat ist nur das die Auflösung vermittelnde Medium und kommt therapeutisch wenig in Betracht. Man giebt das Präparat daher in jenen Fällen, in denen man früher Koffein verordnete, also bei Neuralgien, Migräne, bei Herzkrankheiten im Stadium der gestörten Kompensation als Ersatzmittel der Digitalis. Hier wirkt es auch diuretisch. Man verordnet es innerlich in Form von Pulvern, Mixturen, aber wegen der leichten Löslichkeit des Präparates auch zu subkutanen Injektionen.

Grösste Einzelgabe 1,0 g. Grösste Tagesgabe 3,0 g. Diese Normirung entspricht den für das Koffein festgesetzten grössten Gaben von 0,5 bez. 1,5 g.

## Collodium.

Kollodium. Collod. Collodion.

400 Th. rohe Salpetersäure werden vorsichtig mit 1000 Th. roher Schwefelsäure gemischt; nachdem die Mischung bis auf 20° abgekühlt ist, werden in dieselbe 55 Th. gereinigte Baumwolle eingedrückt und das Gemisch 24 Stunden bei 15 bis 20° hingestellt. Hierauf wird es in einen Trichter gebracht und 24 Stunden lang zum Abtropfen des überflüssigen Säuregemisches stehen gelassen. Die zurückbleibende Kollodiumwolle wird mit Wasser so lange ausgewaschen, bis die Säure vollständig entfernt ist, dann ausgedrückt und bei 25° getrocknet.

2 Th. dieser Kollodiumwolle werden mit 6 Th. Weingeist durchfeuchtet, darauf mit 42 Th. Aether versetzt und wiederholt geschüttelt; die gewonnene Lösung wird nach dem Absetzen klar abgegossen.

Eine farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, neutrale Flüssigkeit von Sirupsdicke, in dünnen Schichten nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

**Geschichtliches.** Meynard in Boston lehrte 1848 zuerst, die sog. Schiessbaumwolle in weingeisthaltigem Aether aufzulösen und für chirurgische Zwecke zu verwenden. Die Lösung wurde Kollodium genannt.

Die Darstellung des Kollodiums zerfällt in die Bereitung des Kolloxyllins oder der Kollodiumwolle und in die Auflösung der letzteren in weingeisthaltigem Aether.

**Darstellung.** Das Arzneibuch hat zur Darstellung des Kollodiums eine sehr genaue Vorschrift gegeben, bei deren Einhaltung mit Sicherheit ein gutes Präparat erzielt wird. Bevor man zu der Darstellung des Kollodiums geht, vergewissert man sich sehr sorgfältig über das spez. Gewicht der anzuwendenden rohen Säuren. Die rohe Schwefelsäure sollte nicht leichter als 1,833 sein und ist event. durch Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure auf dieses spez. Gewicht zu bringen. Die Salpetersäure soll nicht unter 1,38 schwer sein. Benutzt man leichtere Säuren, so kommt es nicht selten vor, dass die ganze Baumwolle — in Lösung geht.

Die Mischung der vorgeschriebenen Mengen Schwefelsäure und Salpetersäure hat in der Weise zu erfolgen, dass man die Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren in die Salpetersäure (nicht umgekehrt!) giesst. Als Gefäss kann man bei kleineren Mengen ein entsprechend grosses Becherglas benutzen, für grössere Mengen benutzt man Töpfe aus Steingut.

Wenn sich die Mischung bis auf 20–18° C. abgekühlt hat, so wird in dieselbe die vorgeschriebene Menge entfetteter Baumwolle (Watte) allmählich eingetragen. Es empfiehlt sich, die Watte zunächst lose aufzuzupfen, in das Gemisch hineinzubringen und wenn sie sich mit der Säuremischung vollgesogen hat, mit Hülfe eines Stabes oder Spatels oder Pistills aus Glas oder Porzellan etwas einzudrücken, sonst hat die vorgeschriebene Menge Baumwolle keinen Platz in der Säuremischung. Ein gläsernes Gefäss (z. B. ein Zuckerhafen) ist geeigneter zur Durchtränkung, weil sich dieselbe in einem solchen besser beobachten lässt. Weisse oder opake Stellen sind nicht oder nur mangelhaft mit

der Säuremischung durchtränkt. Man bedeckt alsdann das Gefäss mit einem Deckel und stellt es 24 Stunden lang bei etwa 15–18° C. zur Seite.

Das Arzneibuch schreibt nun vor, die mit der Säure getränkte Kollodiumwolle in einen Trichter zu bringen und während weiterer 24 Stunden die Säure soweit, als es eben angeht, abtropfen zu lassen. Der Zweck dieser höchst unangenehmen Operation ist nicht zu erkennen. Es empfiehlt sich vielmehr wie folgt zu verfahren:

Nachdem das Gemisch 24 Stunden hindurch sich selbst überlassen war, hebt man die Wattemasse, welche einen starren Kuchen bildet, mit zwei Stäben aus Glas oder Porzellan heraus und bringt sie portionenweise sofort in ein möglichst viel kaltes Wasser enthaltendes Gefäss aus Steingut oder Holz. Man rührt um, giesst das Wasser ab und lässt frisches Wasser dazu treten, rührt um und giesst wiederum ab u. s. w. Nachdem man dies zweimal gethan hat, zerzupft man die Kollodiumwolle mit den Händen, und wäscht sie mit gewöhnlichem Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der sauren Reaktion des abfließenden Wassers, schliesslich mit destillirtem Wasser aus.

Man presst das Kolloxylin stark mit den Händen, zerzupft es, breitet es in einem Siebboden auf einer Lage Fliesspapier aus und lässt es an einem lauwarmen Orte trocken werden. Obgleich das Kolloxylin erst weit über 100° verpufft, so ist es dennoch räthlich, eine weit unter dieser Temperatur liegende Trockenwärme einwirken zu lassen. Das Arzneibuch schreibt eine Trockenwärme von 25° vor.

Das Auswaschen des Kolloxylins erfordert einige Aufmerksamkeit, und diese ist besonders auf etwaige härtere Knoten in der Masse des Kolloxylins zu richten. Ein nicht genügend ausgewaschenes Produkt wird beim Trocknen stellenweise gelb. Auch giebt nur ein völlig salz- und säurefreies Kolloxylin ein klares Kollodium.

Zwei (2) Th. des ausgewaschenen und trockenen Kolloxylins giebt man in eine Flasche, welche 70–80 Th. Wasser fassen kann, durchfeuchtet es mit 6 Th. Weingeist und giesst dann 42 Th. Aether hinzu. Die Mischung wird unter gelegentlichem Umschütteln so lange zur Seite gestellt, bis die Kollodiumwolle sich fast vollständig gelöst hat. Die Lösung bildet dann eine etwas trübe, sirupdicke Flüssigkeit, in welcher meist noch einige ungelöste Baumwollfasern umherschweben. Man lässt nun das Kollodium bis zur vollständigen Klärung ruhig stehen und giesst es alsdann von dem vorhandenen Bodensatze vorsichtig ab.

Um die Klärung des Kollodiums zu beschleunigen, soll man nach Kranzfeld das frisch bereitete Kollodium mit gewaschenem und geglühtem Quarzsand schütteln. Letzterer reisst die trübenden Antheile mechanisch mit sich nieder, so dass die Klärung binnen wenigen Tagen beendet ist.

Sehr günstige Resultate erhält man auch, wenn man die gewaschene und abgepresste Kollodiumwolle zunächst mit Weingeist auswäscht, wiederum abpresst und ohne zu trocknen in Aetherweingeist löst. Da dieses Verfahren eine Trockenbestimmung der Kollodiumwolle voraussetzt, so ist es mehr für den Grossbetrieb zu empfehlen. Löst man feuchte (wasserhaltige) Kollodiumwolle in Aetherweingeist, so erhält man zwar ein sehr dickes, schleimiges Kollodium, aber dasselbe giebt ein trübes Häutchen.

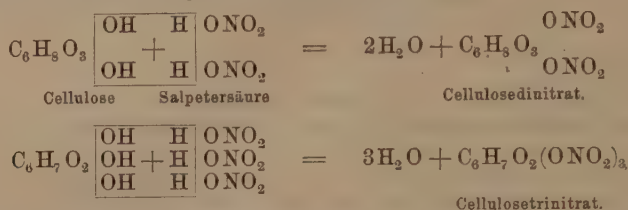
**Chemie.** Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure (in Gemischen von Salpetersäure und Schwefelsäure spielt die letztere lediglich die Rolle eines wasserentziehenden Mittels) auf Cellulose entstehen mehrere Produkte von verschiedener Zusammensetzung und abweichenden Eigenschaften, welche man sich gewöhnt hat, als Nitro-Cellulosen zu bezeichnen. Diese Benennung ist thatsächlich irrig, die entstehenden Produkte sind nach ihren Reaktionen nicht Nitro-Cellulosen, sondern Salpetersäureäther der Cellulose.

Je nach der Stärke der angewendeten Salpetersäure, der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, und der Dauer der Einwirkung entstehen verschiedene Cel-



lulosenitrate, welche sich u. A. durch ihre Löslichkeit bez. Nichtlöslichkeit in Aether-Weingeist unterscheiden.

Unter den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Bedingungen bildet sich vorzugsweise Cellulosedinitrat neben wenig Cellulosetrinitrat:



Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf die Cellulose bei höherer Temperatur vorgenommen, dauert sie länger als vorgeschrieben, oder aber hat die Salpetersäure eine stärkere Concentration, so bilden sich höher nitrirte Cellulosen, welche nicht mehr in Aetherweingeist löslich sind. Ein solches Produkt ist die Schiessbaumwolle = Pyroxilin, welche man als Cellulosepentanitrat auffasst  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{ONO}_2)_5$ .

Dass in diesen Verbindungen thatsächlich Aether der Salpetersäure mit der Cellulose und nicht Nitroprodukte vorliegen, ergiebt sich daraus, dass sowohl durch Behandeln mit ätzenden Alkalien als auch mit Ferrochlorid die Salpetersäurereste unter Rückbildung von Cellulose wieder abgespalten werden, Reaktionen, welche eben nicht den Nitrokörpern, wohl aber den Salpetersäureäthern zukommen.

**Eigenschaften.** Das Kollodium bildet eine neutrale, sirupdicke, fast klare oder schwach opalisirende, farblose oder kaum blassgelbliche Flüssigkeit, die an freiem Feuer sich leicht entzündet, an der Luft schnell verdunstet und auf die trockene Haut gestrichen einen fest haftenden, trocknen, harten, firniss- oder glasähnlichen Ueberzug hinterlässt, der die betreffende Hautstelle jedoch etwas zusammenzieht.

**Aufbewahrung.** Kollodium wird in mit guten Korken verstopften Glasflaschen an einem kühlen Orte, also im Keller aufbewahrt. Will man die Kollodiumwolle aufbewahren, so schliesst man sie in trockne Gläser ein und bewahrt sie vor Sonnenlicht, im anderen Falle zersetzt sie sich. Beim Verpacken der Kollodiumwolle vermeide man bei warmer Tagestemperatur ein heftiges Zusammenpressen oder Stossen.

**Prüfung.** Die Güte des Kollodiums ergiebt sich aus seiner Farblosigkeit, Klarheit und dem indifferenten Verhalten gegen blaues Lackmuspapier. Auf die trockne Haut gestrichen, muss es nach dem Abtrocknen einen glänzenden, festen Ueberzug hinterlassen. Das auf einer trockenen Glasplatte erzeugte Kollodiumhäutchen muss glänzend, darf nicht trübe sein, andernfalls enthält das Kollodium Wasser und eignet sich nicht zum Gebrauche für Photographen.

**Anwendung.** Das Kollodium wird mittels eines Pinsels auf die Haut aufgetragen. Es wird gebraucht zur Schliessung von Wunden, zum Bedecken wunder Hautstellen, leichter Brandwunden, gichtischer und hämorrhoidaler Anschwellungen, erysipelatöser Entzündungen, Frostbeulen. Um diese Ueberzüge elastischer zu machen, setzt man dem Kollodium etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. Ricinusöl zu, oder man löst  $\frac{1}{4}$  Proc. Paraffin (durch Schütteln) darin auf. Vergl. *Collodium elasticum*. Die Kollodiumwolle dient, als lockeres Bäuschchen in Filtrirtrichter eingeschoben, zum Koliren und Filtriren salpetersaurer ätzender Salzlösungen, z. B. des Wismuthnitrates u. a.

**Celloidin** der chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering ist in Tafeln gebrachte Kollodiumwolle und eignet sich vortrefflich zur Herstellung von Kollodium. — Das *Collodium duplex* der Drogisten entspricht in seiner Stärke lediglich dem Arzneibuche.

**Photoxylin** oder Mann'sche Kollodiumwolle ist eine mit besonderer Sorgfalt dargestellte Trinitrocellulose, welche in Aetheralkohol leicht und klar löslich ist.

**Pyroxilin** heisst die zu Sprengzwecken hergestellte Schiessbaumwolle. Sie ist von wechselnder Zusammensetzung.

## Collodium elasticum.

**Elastisches Kollodium.** Collodium elasticum. Collodium flexile. Collodion élastique.  
Flexible Collodion.

Eine Mischung von 1 Theil Ricinusöl, 5 Theilen Terpentin und 94 Theilen Kollodium.

Das Kollodium, die einfache Auflösung des Kolloxylins in Aetherweingeist, hat die Eigenthümlichkeit, beim Eintrocknen sich zusammenzuziehen. In Folge dessen übt es auf die damit bestrichene Hautfläche eine zusammenziehende Wirkung aus und verursacht eine Spannung der Haut. Eine weitere Folge dieser Kontraktion ist, dass die Kollodiumhaut nach kurzer Zeit Risse bekommt.

Diese zusammenziehende Kraft des Kollodiums ist in manchen Fällen, wie beim Schliessen kleiner Wunden, Frostbeulen, Erysipelas, Orchitis, Karbunkeln, dem Arzte allerdings sehr erwünscht; in anderen Fällen aber, in welchen es nur darauf ankommt, die Hautfläche mit einer schützenden Decke zu versehen, z. B. bei Verbrennungen, Hautentzündungen, flechtenartigen Ausschlägen u. s. w. durchaus nicht nützlich. Für solche Fälle dient das elastische Kollodium, dessen Vorschrift gegen früher durch den Terpentinzusatz abgeändert ist.

**Darstellung.** 1 Th. Ricinusöl und 5 Th. Terpentin giebt man in eine passende Porzellanschale, erwärmt gelinde, bis die Mischung dünnflüssig geworden ist, und falls es nöthig ist, kolirt man dieselbe durch Gaze in eine Flasche, welche 94 Th. Kollodium enthält, darauf schüttelt man kräftig durch, bis vollständige Lösung erfolgt ist.

**Eigenschaften.** Das elastische Kollodium ist eine klare oder schwach opalisirende, etwas gelblich gefärbte, sirupdicke Flüssigkeit, welche mittels eines Pinsels in dünner Schicht auf die Haut gestrichen, ein zusammenhängendes Häutchen bilden muss, welches selbst bei mässiger Bewegung des damit bedeckten Körperteiles nicht brechen oder zerreißen darf.

**Aufbewahrung.** Das elastische Kollodium wird in mit Korkstopfen gut verschlossenen und mit Pergamentpapier überbundenen Flaschen an einem kühlen Orte, also im Keller aufbewahrt.

---

## Collodium cantharidatum.

**Spanischfliegen-Kollodium.** Blasenziehendes Kollodium. Collodium cantharidale. Collodion vesicans. Collodium cantharidal ou cantharidé ou vésicant. Collodion of spanish flies.  
Blistering collodion.

1 Th. grob gepulverte spanische Fliegen wird mit der hinreichenden Menge Aether erschöpft; der klare Auszug wird in gelinder Wärme zur Sirupsdicke eingedampft und mit so viel Kollodium vermischt, dass das Gesamtgewicht 1 Theil beträgt.

Spanischfliegen-Kollodium sei eine olivengrüne, sirupdicke, klare Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion, in dünnen Schichten nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes ein grünes, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Spanischfliegen-Kollodium wurde 1848 zuerst vom Apotheker Ilisch dargestellt und fand sehr bald allgemeine Verbreitung. Tichborne bearbeitete den Gegenstand specieller und veröffentlichte mehrere Darstellungs-Vorschriften.

**Darstellung.** Die Vorschrift des Arzneibuches weicht in zwei wesentlichen Punkten von derjenigen der Pharm. Germ. II. ab. Zunächst lässt das Arzneibuch die anzuwendenden Canthariden mit Aether erschöpfen, womit zweifellos die Benutzung der Deplacirung oder Perkolation empfohlen ist. Sodann aber wird der ätherische Auszug zur Sirupskonsistenz verdunstet und dieser sirupöse Rückstand mit fertigem Kollodium gemischt. Hierdurch wird erreicht, dass der gewonnene Kantharidenauszug nicht der Möglichkeit ausgesetzt wird, mit unlöslicher Kollodiumwolle zusammengebracht zu werden.

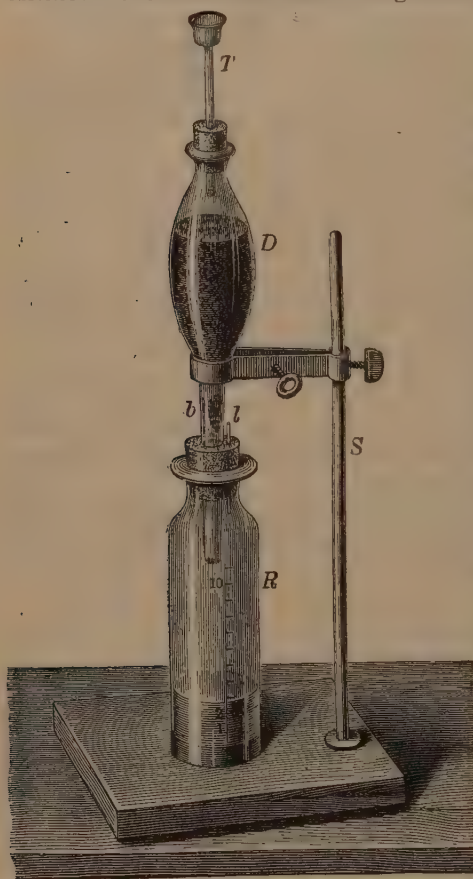


Fig. 104. Deplacirvorrichtung für flüchtige Extractionsflüssigkeiten  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ .

Zum Zweck der Extrahirung der spanischen Fliegen wird man nicht den für Bereitung der Fluidextrakte dienenden Perkulationsapparat benutzen, sondern sich zweckmässig einen besonderen Apparat aus Glas zusammensetzen. Ein solcher ist in beistehender Figur 104 abgebildet.

Derselbe besteht aus einem Deplacirtrichter *D* und einem Recipienten, der Flasche *R*. Der Deplacirtrichter ist dem Recipienten vermittle eines durchbohrten Korkes, dem ein kleines, 1 mm weites Luftröhrchen *l* eingefügt ist, aufgesetzt. Er enthält das Kantharidenpulver und ist nach unten in seinem Ausflussrohre, ungefähr bei *b* durch einen lockeren Ballen Fliesspapier und darüber mit einem lockeren Bausch Baumwolle, auf welche man ein Scheibchen alter Leinwand gelegt hat, geschlossen. In seine Einfüllöffnung ist mittels eines Korkes ein Trichter zum Eingiessen des Menstruums, hier des Aethers, eingesetzt. Dem Apparat wird mittels eines Stativs Halt und Sicherheit gegeben. Man giesst nach und nach so viel Aether durch den Trichter (*T*) auf die Kanthariden, dass diese gerade durchtränkt sind, und stellt drei Tage bei Seite. Alsdann setzt man das Aufgiessen des Aethers in angemessenen Portionen fort, bis die Kanthariden vollständig erschöpft sind, bis also das Perkolat völlig farblos abläuft. Für 100 Th. Kanthariden braucht man hierzu 300—350 Th. Aether.

Der ätherische Auszug wird nun einige Tage in einer gut verschlossenen Flasche zum Absetzen zur Seite gestellt, darauf filtrirt und das benutzte Filter mit man die Hauptmenge des Aethers aus dem Flasche zum Absetzen zur Seite gestellt, darauf filtrirt und das benutzte Filter mit etwas Aether nachgewaschen. Hierauf destillirt man die Hauptmenge des Aethers aus dem Wasserbade (man achte darauf, dass brennende Flammen nicht in demselben Raume sind und vergl. das unter Aether S. 227 Gesagte) event. in mehreren Portionen ab. Den noch warmen, dünnflüssigen Rückstand giesst man in ein tarirtes Gefäss von entsprechender Grösse ab und spült den Destillationskolben mit kleinen Mengen Kollodium nach, welche selbstverständlich immer in das tarirte Gefäss zugegeben werden; schliesslich fügt man soviel Kollodium zu, dass das Gewicht des Ganzen demjenigen der angewendeten Kanthariden gleich ist. Durch kräftiges Umschütteln bewirkt man eine innige Mischung des fertigen Präparates und bringt dasselbe schliesslich an einen Ort mittlerer Temperatur zum Absetzen.

etwas Aether nachgewaschen. Hierauf destillirt man die Hauptmenge des Aethers aus dem Wasserbade (man achte darauf, dass brennende Flammen nicht in demselben Raume sind und vergl. das unter Aether S. 227 Gesagte) event. in mehreren Portionen ab. Den noch warmen, dünnflüssigen Rückstand giesst man in ein tarirtes Gefäss von entsprechender Grösse ab und spült den Destillationskolben mit kleinen Mengen Kollodium nach, welche selbstverständlich immer in das tarirte Gefäss zugegeben werden; schliesslich fügt man soviel Kollodium zu, dass das Gewicht des Ganzen demjenigen der angewendeten Kanthariden gleich ist. Durch kräftiges Umschütteln bewirkt man eine innige Mischung des fertigen Präparates und bringt dasselbe schliesslich an einen Ort mittlerer Temperatur zum Absetzen.



Der durch Destillation wiedergewonnene Aether darf lediglich zu einer weiteren Darstellung von Spanischfliegen-Kollodium benutzt werden.

Aus dem im Deplacirtrichter hinterbliebenen Rückstande kann man durch allmähliches Aufgiessen von Wasser den grösseren Theil des Aethers wiedergewinnen; man reinigt ihn durch Destillation und fügt ihn zu dem vorher erhaltenen Destillat hinzu.

Das extrahirte Kantharidenpulver, welches noch an Basen gebundenes Kantharidin enthält, lasse man zunächst, an der Luft ausgebreitet, abdunsten bez. oberflächlich trocknen und verbrenne es alsdann in einem gut ziehenden Ofen, oder man beseitige es an einem Orte, zu welchem nützliche Thiere, besonders Vögel, nicht hingelangen können.

Während der Darstellung sehe man sich vor, dass von dem Kanthariden-Aether nichts auf die Haut bez. Schleimhäute gelangt. Etwa benetzte Stellen sind sofort mit Seife gründlich zu reinigen, anderenfalls entstehen unfehlbar Blasen.

**Collodium Cantharidini.** Nach E. Dieterich erhält man ein vorzügliches blasenziehendes Kollodium nach folgender Vorschrift: 0,1 g Kantharidin werden, mit 4 g Ricinusöl fein angerieben, durch Schütteln in 96 g Kollodium gelöst. Durch Zusatz von 1 g Tinct. Cannabis ind. oder etwas Chlorophyll kann das Präparat eine dem Spanischfliegen-Kollodium ähnliche grüne Färbung erhalten. Eine solche Substituierung wäre natürlich nur im äussersten Nothfalle zu entschuldigen.

**Eigenschaften.** Spanischfliegen-Kollodium sei eine olivengrüne, sirupdicke, klare Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion, welche durch das vorhandene Kantharidin bedingt wird. Die Angabe der schwach sauren Reaktion ist zutreffend, während Pharm. Germ. II. das nämliche Präparat fälschlich als neutrale Flüssigkeit bezeichnete.

**Aufbewahrung.** Dieselbe erfolgt vorsichtig in Flaschen, welche mit guten Korkstopfen verschlossen und ausserdem mit Leder überbunden sind, an einem kühlen Orte, also im Keller. Bei nur seltenem Gebrauche wird man es zweckmässig gar nicht in der Officin vorrätig halten.

**Anwendung.** Spanischfliegen-Kollodium wird an Stelle des Drouottischen und der übrigen Spanischfliegenpflaster namentlich an solchen Stellen als blasenziehendes Mittel angewendet, auf welchen ein Pflaster nicht gut haftet. Die betreffende Hautstelle muss vorher völlig trocken gemacht sein. Die Blase erstreckt sich nur so weit, als der Ueberzug des Kanthariden-Kollodiums reicht.

## Colophonium.

Kolophonium. Geigenharz. Kolofon. Colophonium. Resina Colophonium. Pix Graeca. Colophane. Arcanson. Colophony. Brown resin.

Das von Terpentinöl befreite Harz von Koniferen, vorzüglich der *Pinus australis* und *Pinus Taeda*. Glasartig durchsichtige, oberflächlich bestäubte, grossmuschelige, in scharfkantige Stücke springende, gelbliche oder hellbräunliche Masse, im Wasserbade zu einer zähen, klaren Flüssigkeit schmelzend, welche beim stärkeren Erhitzen schwere, weisse, aromatische Dämpfe ausgiebt.

Ein Theil Kolophonium löse sich langsam in 1 Theile Weingeist und ebenso in 1 Theile Essigsäure, gebe auch mit Natronlauge eine klare Lösung.

**Geschichtliches.** Kolofon oder Kolophon gebrauchten schon die alten Egypter und Tyrier. Seinen Namen soll es der Stadt *Kolophon* an der Küste Lydiens, von wo es in den Handel gebracht sein soll, verdanken.

**Gewinnung.** Kolophonium wird aus Terpentin oder Fichtenharz gewonnen, indem dieselben durch Erhitzen bezw. Destillation von Terpentinöl und Wasser befreit werden, worauf der hinterbliebene Rückstand so lange heiss bezw. flüssig erhalten wird, bis er vollkommen klar geworden ist und nach dem Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt. Je nach der Abstammung des zur Darstellung benutzten Rohmaterials, der Stärke und Dauer der Erhitzung, sowie der bei der Gewinnung angewendeten Sorgfalt, erhält man sehr hell bis dunkel gefärbte Sorten.

Ein fast farbloses Kolophonium kann erhalten werden durch Destillation der helleren Sorten mit überhitztem Wasserdampf (Hunth und Pochnin).

**Handelswaare.** Das meiste Kolophonium wird aus Nordamerika in den Handel gebracht. Ferner liefert das südliche Frankreich bedeutende Mengen. Im Handel unterscheidet man ein helles oder weisses (Französisches, Amerikanisches), ein gelb-braunes bis braunes (Deutsches) und schwarzes Kolofon. Das weisse ist von gelblicher oder gelber Farbe, die andere Sorte ist mehr oder weniger braun. Für die pharmaceutische Praxis giebt man der helleren Sorte den Vorzug. In den Preislisten werden folgende Sorten aufgeführt: 1. weisses, von blassgelblicher Farbe, *Colophonium album*. Es gilt als die beste Sorte und hat daher einen hohen Einkaufspreis. Dieser Sorte steht nahe 2. das gelbe oder bernsteingelbe Kolofon, *C. citrinum*; dann folgt im Werthe 3. das rothe Kolofon, *C. rubrum*, welches nicht als pharmaceutische Waare zu betrachten ist, indem man seine Farbe künstlich herstellt. 4. Braunes Kolofon, *C. fuscum*, gilt als die geringere Waare. Für den pharmaceutischen Gebrauch dürfen nach dem klaren Wortlaute des Arzneibuches nur die Sorten 1 und 2 verwendet werden. Unbrauchbar ist 5. das schwarzbraune Kolofon.

**Eigenschaften.** Das Kolophonium ist ein leicht zerreibliches, hellgelbliches oder hellbräunliches, glasartig durchsichtiges, in der Kälte fast geruchloses Harz, von terpentinartigem Geschmacke. Es ist schwerer als Wasser, das spez. Gewicht der helleren Sorten schwankt zwischen 1,068 bis 1,085, dasjenige der dunkleren Sorten kann bis auf 1,10 steigen. Bei den letzteren ist es oft durch mechanische Beimengungen (Sand, Erde) erhöht und geht nach dem Umschmelzen erheblich zurück. Es schmilzt bei 100 bis 130° C. ebenfalls je nach der Farbe, so dass das dunklere schwerer schmelzbar ist. Bei 150° C. beginnt es sich zu zersetzen und Kohlenwasserstoffe auszugeben, welche im Grossen unter dem Namen „Harzessenzen“ oder „Harzöl“ gewonnen werden. Es löst sich in Weingeist, Aether, Chloroform, Essigsäure, flüchtigen und fetten Oelen, zum Theil nur in Steinöl, Benzin etc. und lässt sich mit festen fettartigen Stoffen zusammenschmelzen. In siedendem verdünntem Weingeist (68 vol.-proc.) ist es fast klar löslich. Beim Erkalten trübt sich die Lösung milchig unter Abscheidung des Harzes in Tröpfchenform. Mit Aetzalkalien giebt es Harzseifen. In Aetzalkalilösungen ist es unter Bildung dieser Seifen löslich.

An der Luft verbrennt es mit stark russender Flamme, in Pulverform in eine Flamme geblasen, verbrennt es mit grosser Geschwindigkeit (Kolophoniumblitze).

Gepulvertes Kolophonium hat die Eigenschaft, begierig Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen. Wahrscheinlich in Folge dieses Verhaltens sind in den letzten Jahren zweimal Selbsterhitzungen von Kolophonimpulver beobachtet worden (vergl. Pharm. Ztg. 1888, 420, 437).

Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Kolophonium vorwiegend aus Abietinsäureanhydrid  $C_{44}H_{82}O_4$ . Beim Behandeln mit wässrigem Alkohol geht das Anhydrid in das krystallisirte Abietinsäurehydrat  $C_{44}H_{84}O_5$  über. Wird die weingeistige Lösung der Abietinsäure mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, so soll sich Silvinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  abscheiden, während Silvinsäure  $C_{24}H_{36}O_4$  in Lösung bleiben soll (Maly).

Ausser dem Abietinsäureanhydrid sind, wie schon aus der nicht völligen Löslichkeit in Petroleumäther hervorgeht, jedenfalls auch noch andere harzartige Stoffe vorhanden, doch ist über dieselben wenig Sicheres bekannt.

Die Verseifungszahl<sup>1)</sup> nach Köttstorfer ist für helles Kolophonium = 163, dunkles K. = 151, amerikanisches K. = 173, englisches K. = 169.

Für reines Abietinsäureanhydrid ist die Verseifungszahl = 171.

**Prüfung.** Dieselbe kann sich auf das äussere Aussehen des Kolophoniums beschränken. Ist das letztere klar, hellgefärbt, leicht zerreiblich, so ist es auch gut und rein. Event. bestimme man die Verseifungszahl und mache eine Aschenbestimmung.

**Anwendung.** Innerlich angewendet soll Kolophonium eine gute Wirkung bei katarrhalischen Affektionen der Luftwege äussern. Als mittelfeines Pulver wird das Kolophonium theils in der Veterinärpraxis (Druse, Kropf), theils zum Aufstreuen auf blutende Wunden gebraucht. Das Pulver adhärirt stark an glatten, festen Körpern, weshalb es auch zum Bestreichen der Violinbogen, glatter Maschinentheile, an denen man eine starke Reibung bezweckt etc., gebraucht wird. Kolophonium dient als Material zu wasserdichten Kitten, zu Firnissen und Lacken. Beim Verzinnen der Kupfergefässe und beim Löthen dient es als desoxydirende Substanz. Es ist ein Bestandtheil vieler Pflaster und Salben.

## Cortex Aurantii Fructus.

**Pomeranzenschale.** Cortex Pomorum Aurantii. Pericarpium Aurantii. Écorce d'oranges amères. Zeste d'orange. Orange peel. Bitter-orange peel.

Die Schale der ausgewachsenen Früchte von *Citrus vulgaris*, in Längsvierteln von den rothgelben, bitteren Früchten abgezogen. Nach dem Trocknen zeigen sie eine höckerige, bräunliche Oberfläche, unter welcher zahlreiche Oelräume in das weisse innere Gewebe hineinragen. Pomeranzenschalen sind aromatisch, ihr Geschmack ist zugleich stark bitter.

Man befreie sie vom grössten Theile ihres weissen Gewebes und verwende nur die verbleibende Aussenschale.

**Geschichtliches.** Die Urheimath des Pomeranzenbaumes (den man mit den andern kultivirten Aurantiaceen unter dem Namen *Agrumi* zusammenfasst) scheint der Nordosten Indiens (Kharia, Sikkim, Gurwal), Cochinchina und vielleicht die südlichen Provinzen Chinas zu sein. Der Sanskritname des Baumes ist „Nagarunga“, derselbe liegt allen europäischen Bezeichnungen desselben zu Grunde, sowohl dem griechischen *Νεράντζιον*, als auch dem *Arancium*, *Aurantium* des mittelalterlichen Lateins. — Der Baum wurde sehr früh in die Länder am persischen Golf eingeführt, von wo ihn besonders die Araber im westlichen Asien, Nordafrika, Sicilien und Spanien verbreiteten. In andere Mittelmeerländer gelangte er dann zur Zeit der Kreuzzüge. Den alten Griechen und Römern war er unbekannt.

Die süsse Pomeranze (Apfelsine) wurde im Abendlande erst durch die Portugiesen nach Umschiffung des Kaps der guten Hoffnung bekannt (1498). Die arabischen Aerzte verordneten im 10. Jahrhundert den bitteren Saft der Pomeranze.

**Beschreibung.** Die Frucht des Pomeranzenbaumes, *Citrus vulgaris* Risso (*Citrus Aurantium* α. *amara* L.) besteht aus einer fleischigen, kugeligen Beere (in Frankreich Bigarade oder Orange amère, in Italien Melangelo, in Deutschland Pomeranze), mit meist 8 dünnwandigen, trennbaren Fächern, deren Gewebe mit sehr bitterem Saft erfüllt ist und je 2—5 Samen enthält. Die gelbrothe, lederige Fruchtschale wird der Länge nach, gewöhnlich mit Be-

<sup>1)</sup> Dieselbe giebt an, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der in 1 g Substanz vorhandenen Gesamtsäuren (freien oder gebundenen Säuren) erforderlich ist. S. unter Adeps S. 218 und Cera S. 466.



seitigung des Nabels und der Spitze, in 4 spitz elliptische Stücke geschnitten, die beim Trocknen ziemlich die Form der Kugeloberfläche bewahren und an dem bis 5 mm dicken Rande nur wenig nach aussen aufgebogen sind. Die einzelnen, spitz elliptischen Stücke sind 5–6 cm lang, 3–4 cm breit, 4–5 mm dick, aussen meist von blass rothbrauner Farbe, innen fast weiss. Der Geschmack ist aromatisch bitter (jedenfalls nicht stark bitter, wie das Arzneibuch angiebt). Die Oberfläche ist sehr deutlich grubig punktirt. Das innere weisse Gewebe ist schwammig. Schon mit blossen Auge erkennt man auf dem Querschnitt 2 Schichten. Die äussere zeigt in verhältnissmässig dickwandiges Parenchym eingebettet bis 1 mm und darüber grosse, ovale, radial gestreckte lysigene Oelbehälter. Das Oel ist selten noch in ihnen vorhanden, sondern meist verharzt und hat die Membranen der umgebenden Zellen infiltrirt, die in Folge dessen gelb bis gelbbraun gefärbt erscheinen. Diese Oelbehälter sind in einfacher und doppelter Schicht vorhanden und meist entspricht den Erhabenheiten der Aussenseite der Schale je ein Oelbehälter. Das innere, weisse Gewebe, die Albedo, ist schwammig und besteht aus dünnwandigen, sternförmigen, vielgestaltigen Parenchymzellen, die weite, lufterfüllte Intercellularräume zwischen sich lassen. Man erkennt grosse, monokline Krystalle von oxalsaurem Kalk und Klumpen von Hesperidin. (Vgl. auch *Fructus Aurantii immaturi*). Wegen des Gehalts an Hesperidin nehmen die inneren Partien der Schale mit Alkalien eine gelbe Farbe an. Die Wände der Zellen dieser Partie werden durch Jodlösung vorübergehend gebläut (Flüchiger). Die Schalen machen durchschnittlich 23,75% der Frucht aus, sie verlieren beim Trocknen 72,10% Wasser.



Fig. 105. *Citrus vulgaris* Risso.

1. Blühendes Zweigende. 2. Blüthe längsdurchschnitten. 3. Ovulum längsdurchschnitten. 4. Same.
5. Derselbe längsdurchschnitten. 6. Diagramm der Blüthe (nach Karsten).

Handelssorten. Die in Deutschland zum pharmaceutischen Gebrauch allein verwendete Sorte ist die Malagasorte, die der oben gegebenen Beschreibung entspricht.

Eine zweite Sorte, die Curaçao-schale, ist die Fruchtschale einer besonders in Westindien vorkommenden Varietät, die in viel dünneren Stücken von brauner oder dunkel schmutzig-grüner Farbe vorkommt. Man substituirt ihr häufig die Schale unreifer Pomeranzen oder die einer grünscha-

ligen Varietät, die bei Malaga und Nîmes gesammelt wird. Diese Schale ist nach der Ph. Belg. u. Gall. zugelassen.

Italienische Schalen, die in langen, bandförmigen Streifen in den Handel kommen, die bereits von der Albedo befreit sind. Sie sollen sehr aromatisch sein.

**Bestandtheile.** Die obere gelbe Schicht, die Flavedo, der Pomeranzenschalen enthält 3,90 Proc. Asche. Die Untersuchung der ganzen Schalen ergab nach Tanret folgende Bestandtheile: Hesperinsäure  $C_{22}H_{28}O_7$ , krystallisirbar, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas reichlicher löslich in siedendem Alkohol und Chloroform, giebt mit kohlensauen Alkalien, auch mit Kalkhydrat nicht krystallisirende Salze, die durch Kohlensäure zersetzt werden, und verbindet sich mit Ammoniak nicht. Aurantiamarinsäure  $C_{20}H_{12}O_8$ , ein sehr bitter schmeckender, wenn gleich in Wasser fast unlöslicher, dagegen in Aether ziemlich, in Alkohol und Chloroform leicht löslicher Körper vom Charakter einer Harzsäure. Ferner eine andere, gleichfalls nicht krystallisirende, bitter, aber auch scharf schmeckende Säure.

Isohesperidin  $C_{23}H_{26}O_{12} \cdot 2H_2O$ , ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Glykosid, von leicht bitterem Geschmack, welches entwässert zwar die Zusammensetzung mit dem Hesperidin theilt, von diesem aber sonst differirt. Aurantiamarin, ein amorphes, sehr bitteres, leicht in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether und Chloroform unlösliches Glykosid, das in seiner Zusammensetzung dem Hesperidin sehr nahe steht und dessen Löslichkeit, sowie die der oben genannten harzartigen Säuren in kaltem Wasser vermittelt. Hesperidin  $C_{23}H_{26}O_{12}$  (vgl. Fruct. Aurant. immatur.). Eykmann fand in Aurantiaceen einen blau fluorescirenden Stoff sehr verbreitet. Endlich enthält die Pomeranzenschale etwa 1,25 Proc. flüchtiges Oel und Gerbstoff.

**Präparation.** Das Arzneibuch schreibt vor, vor Verwendung der Pomeranzenschalen den inneren weissen Theil derselben, die Albedo, zu entfernen und nur den äusseren gelben Theil, die Flavedo, zu verwenden. Hierzu werden die Schalen nicht länger als 15 Minuten in kaltem Wasser eingeweicht und, nachdem letzteres abgessogen ist, an einen kühlen Ort oder in den Keller gestellt. Nach einem Tage ist die schwammige, weisse Rindenschicht weich genug, um sie mit einem dünnen Messer abzuschneiden. Sie wird soweit abgeschnitten, dass die dunklen Oelbehälter zum Vorschein kommen, ohne von denselben aber zu viele zu verletzen. Noch feucht schneidet man die so erhaltene Schicht, trocknet bei  $25-30^{\circ}$  und schlägt durch das Sieb Nr. 1. Wo die so expulpirten Pomeranzenschalen im Handverkauf verlangt oder in Theegemischen verordnet werden, ist es sehr angemessen, sie mit der Scheere in möglichst gleiche Rhomben zu schneiden und wie angegeben zu trocknen. — Nach einem andern Verfahren, welches aber weniger zu empfehlen ist, soll man die rohen Schalen bei gelinder Wärme hart trocknen, so dass sie spröde werden, und dann im Mörser gröblich zerstoßen, wobei eine öftere reibende Bewegung des Pistills empfohlen wird. Dadurch soll die Albedo in Pulver verwandelt werden und sich von der Flavedo trennen. Jedenfalls giebt die erstere Methode ein besseres und schöneres Resultat. — Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc.

Als **Verwechslung** und **Verfälschung** kommen die weit helleren Schalen der Apfelsine (*Citrus Aurantium* Risso) vor.

**Verwendung.** Man verwendet die Pomeranzenschale medicinisch als Stomachicum und Nervinum fast nur in Form ihrer Präparate: Extrakt, Sirup, Tinktur, Elixir.

Die *Confectio Aurantiorum*, eingemachte Pomeranzenschale, wird aus den frischen Schalen der mit einem sehr starken Fruchthäuse versehenen Frucht von *Citrus vulgaris* var. *spatafora* durch Einkochen derselben mit Zucker dargestellt.

## Cortex Cascarillae.

**Cascarillrinde.** Cortex Crotonis. Cortex Eluteriae s. Eleutheriae. Cortex peruvianus spurius s. griseus. Écorce de chacrille. Sweet wood bark. Quina nova. Kina aromatica. China spuria. Kina foemella. Graue Fieberrinde.

Von *Croton Eluteria*. Harte Röhren, welche gewöhnlich weniger als 1 dm Länge und 1 cm Durchmesser erreichen, oder rinnenförmige, 1 bis 2 mm dicke Stücke; die Rinde ist theilweise von hellgrauem Korke bedeckt, an den entblösten, graugelblichen oder braunen Stellen längsstreifig und querrissig; die bräunliche Innenfläche ist gleichmässig feinkörnig, der kurze, unebene, öglänzende Bruch in der inneren Hälfte

sehr feinstrahlig. Der Geruch der Cascarillrinde ist deutlich aromatisch, der Geschmack stark aromatisch und bitter.

Holzstücke sind vor dem Gebrauche zu beseitigen.

Die Copalchirinde von *Croton niveus* bildet viel stärkere, mitunter bis über 5 dm lange, 2 cm im Durchmesser und oft über 4 mm Dicke erreichende, auf dem Bruche grobstrahlige Röhren oder auch Rinnen von etwas schärferem Geschmacke, als die Cascarillrinde. Die Copalchirinde darf nicht gebraucht werden.

**Geschichtliches.** Die Cascarillrinde wurde bald nach der 1640 erfolgten Einfuhr der Chinarinde als Fiebermittel unter dem Namen Cortex Eleuterii von Eleuthera, einer der Bahamas, und als China nova in den Handel gebracht.

Stisser wies den Unterschied zwischen dieser und der echten Chinarinde nach.

Später gelangte jedoch auch Rinde aus anderen Theilen Amerikas in den Handel; so stammte in der Mitte dieses Jahrhunderts die meiste Rinde aus Paraguay. Der Name Cascarilla ist Diminutiv des spanischen „Cascara“, Rinde.

**Abstammung.** Die die Cascarillrinde liefernde Pflanze *Croton Eluteria* Bennett ist ein zu den Euphorbiaceen gehöriger Strauch, insbesondere auf den Bahamainseln und Cuba einheimisch, jedoch auch in Paraguay, Peru und dem Süden Nord-Amerikas vorkommend.

Derselbe (Fig. 106) wird bis 6 m hoch und besitzt unscheinbare, aber wohlriechende Blüten, von denen sein Name *Sweet wood* (wohlriechendes Holz) sich herleitet.

**Handelssorten.** Im Handel unterscheidet man neben der Cascarillrinde von *Croton Eluteria* eine als Cascarilla nova bezeichnete Sorte, die noch kleinere Stücke wie jene bildet, aber im Geruch und Geschmack mit dieser übereinstimmt. Sie stammt entweder von nahe verwandten Arten, oder von jüngeren Sträuchern des *Croton Eluteria*.

Mit dem älteren Namen Cascarillo de Trinidad, oder von Cuba, bezeichnete man früher die Copalchirinde.

Die Cascarillrinde kommt mit Holzstücken der Stammpflanze gemischt aus dem Hafen Nassau der Insel Providence in den Handel. Nur die von den Holzstücken befreite und durch Absieben von den kleinen Bruchstücken der Rinde gereinigte Droge ist officinell.

**Beschreibung.** Da die Rinde des Handels von den Zweigen gesammelt wird, so bildet sie nur Stücke von der Dicke eines Federkieses bis zu der doppelten eines Bleistiftes, von der im Arzneibuch angegebenen Länge.

Die Stücke sind entweder röhrenförmig eingerollt, oder bilden Rinnen. Aussen bekleidet die Rinde ein hellgrauer oder gelblich weisser Kork, der jedoch an vielen Stücken mehr oder weniger abgeblättert ist, oder ganz fehlt. In letzterem Falle erscheint sie graugelb oder hellbraun und längsfurchig. Aeltere Stücke sind dunkelbraun, ganz junge oft etwas grünlich. Ist der Kork stark entwickelt, so ist er durch Querrisse, die sich mit den Längsrissen desselben schneiden, in viereckige Felder getheilt, und diese Risse zeichnen sich auf der Rinde selbst deutlich ab.

Häufig ist der helle Kork mit schwarzen oder weissen punktförmigen Flechten (*Graphis*, *Verrucaria* und *Sphaeria*-Arten) besetzt. Die Unterseite der Rinde ist hellbräunlich und eben, eine besondere Struktur ist an ihr mit dem blossen Auge nicht wahrzunehmen. Das Arzneibuch bezeichnet sie als feinkörnig.

Die Rinde ist hart und spröde und bricht nicht faserig, aber uneben. Der mit scharfem Messer gemachte Querschnitt ist hornartig glatt, nach dem Arzneibuch öglänzend.



Der Geruch ist aromatisch, besonders beim Erwärmen, der Geschmack aromatisch bitter.

Der Querschnitt der Rinde zeigt bei schwacher Vergrößerung (Fig. 107) drei deutliche Schichten, Kork, Mittelrinde und Innenrinde. Letztere, der Bast, besteht aus mehr oder weniger strahlig angeordneten Zellenreihen, deren Zellen zum Theil mit Harz gefüllt sind.

Zwischen diesen Baststrahlen verlaufen kürzere und längere, ein- bis dreireihige Markstrahlen, welche aus sehr kleinen, wenig radial gestreckten Zellen bestehen und daher wenig hervortreten.

Einzelne von ihnen verbreitern sich beim Uebergang in die Aussenrinde bedeutend und keilförmig, so dass diese keilförmige Verbreiterung auch eine im umgekehrten



Fig. 106. *Croton Eluteria* Bennett (nach Koehler).

Sinne keilförmige Ausbildung der Baststrahlen bedingt. Es entsteht so das Bild von abwechselnd in einander geschobenen Keilen von Bast und parenchymatischem Grundgewebe.

Da die harzhaltigen Zellen des Bastes oft in Reihen angeordnet sind, so treten sie bei schwacher Vergrößerung als dunkle strahlige Linien auf.

Der harzige Inhalt findet sich ausserdem in vielen Zellen der Aussenrinde, oft ganze Zellenreihen anfüllend, so dass tangential verlaufende dunkle Bänder entstehen, ebenso in den verbreiterten Markstrahlen.

Diese Bänder streifen die Keile des Bastes und bilden mit jenen das eigenthüm-

lich verworrene Bild, welches die Rinde bei schwacher Vergrößerung und in nicht sehr dünnen Schnitten zeigt.

In der ganzen Rinde ist Amylum und Calciumoxalat (in Drusen und Einzelkrystallen) stark vertreten, daneben ätherisches Oel, das heller gefärbt ist wie das Harz.

Durch den Bast sind vereinzelte Bastfasern vertheilt, die in der Spitze der Baststrahlen, also nach aussen, oft zu kleinen Gruppen zusammentreten. Sie sind sehr deutlich geschichtet, und diese Schichtung ist auch auf der Längsansicht isolirter Bastfasern wahrzunehmen, so dass diese Bastfasern als das charakteristischste Element der Rinde gelten können.

Der Kork ist stark und zur Borke entwickelt.

**Chemie.** Die Cascarillrinde enthält einen stickstofffreien Bitterstoff, Cascarillin, der in Nadeln oder Tafeln krystallisirt, in Aether und heissem Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist.

Nach E. und C. Mylius kommt ihm die Formel  $C_{12}H_{18}O_4$  zu. Er findet sich frei nur in geringer Menge in der Droge, der grösste Theil als Ester an eine Säure gebunden. Daneben findet sich 15 Proc. Harz, 1 Proc. ätherisches Oel von kampherartigem Geruch, Stärke und Spuren Gallussäure.

Das Oel besteht aus einem Terpen  $C_{10}H_{16}$  und einem sauerstoffhaltigen Antheil. Spez. Gewicht 0,862.

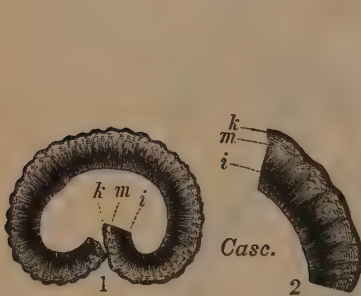


Fig. 107. 1. Querschnitt von Cort. Cascarillae. k Korkschiicht, m Mittelschiicht, i Bast, 4—5 mal vergrössert. 2. Ein Theil des Querschnittes, 8mal vergrössert.

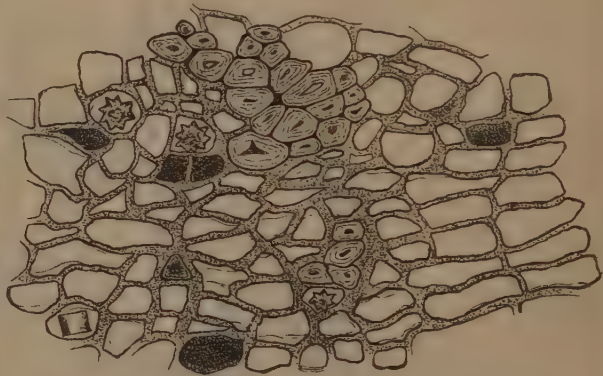


Fig. 108. Querschnitt durch Cort. Cascarillae. Spitze eines Baststrahles mit Gruppe von Bastfasern. Rechts Zellen eines Markstrahles.

**Verwechselungen.** Das Arzneibuch führt als Verfälschungen nur die Copalchirinde an. Ausser derselben kommen aber auch die Rinden anderer Crotonarten vor, so diejenige von *Croton lucidum* L.

Die Copalchirinde von *Croton Pseudochina* Schlechtendahl, einheimisch in Central-Amerika, Mexiko und dem Norden von Südamerika, ist unzerkleinert mit Cascarilla nicht zu verwechseln. Sie bildet ebenfalls Röhren oder rinnenförmige Stücke, die aber wesentlich länger, bis über fusslang, und bedeutend dicker, über fingerdick, sind. Der Durchmesser der Rinde selbst ist über doppelt so stark als der der Cascarilla. Der Kork ist im Allgemeinen gelblicher und die Rinde durch mehr oder weniger deutlich und häufig auftretende linienartige Vertiefungen leicht quer gestreift. Letzteres Merkmal ist zur Unterscheidung sehr brauchbar. Das Infusum der Copalchirinde wird wegen seines Gerbstoffgehaltes mit Eisensalzen geschwärzt. Das der Cascarillrinde, welche Gallussäure enthält, bleibt dabei unverändert.

In anatomischer Beziehung unterscheidet sie sich nicht wesentlich von der Cascarillrinde. Nur sind in der Aussenrinde Steinzellengruppen häufig und oft in Form tangential gestreckter Gruppen vorhanden.

Geschmack und Geruch ist der Cascarillrinde ähnlich.

Die Copalchirinde ist neuerdings auch als Verfälschung der Angostura- und Quebrachorinde vorgekommen.

Die Rinde von *Croton lucidum* ist leicht durch die blassrothbraune Farbe des

Korkes und durch die längsfurchige rothbraune Unterseite zu erkennen. Ihr Geschmack ist nicht bitter, aber etwas zusammenziehend.

Die Abkochung giebt mit Eisensalzen schwarze Färbung. — Zur mikroskopischen Untersuchung der Rinden genügt Einweichen in Wasser und Behandeln der Schnitte mit Chloralhydratlösung.

**Aufbewahrung.** Wie alle Drogen, die ätherisches Oel enthalten, muss die Rinde in Blechkästen aufbewahrt werden.

**Anwendung.** Die Cascarillrinde, von den Aerzten neuerdings wenig angewendet, ist als Stimulans und Tonicum bei Magen- und Darmkatarrhen, Durchfall, habituellen Blutungen, atrophischen und anämischen Zuständen ein gutes Mittel.

Sie bildet einen Bestandtheil vieler Räucherpulver und dient zur Parfümierung des Tabaks, wie schon vor 200 Jahren.

## Cortex Chinae.

Chinarinde. Écorce de Quinquina. Cinchona bark. Peruvian bark.

Die Rinde kultivirter Cinchonon, vorzugsweise der *Cinchona succirubra*, welche in Röhren von ungefähr 2 bis 3 mm Dicke, sowie auch in Halbröhren von entsprechender Stärke vorkommt. Der graubräunliche Kork zeigt grobe Längsrünzeln und kurze Querrisse, die Innenfläche ist braunroth, faserig; die Rinde bricht mürbe. Mit Hülfe des Mikroskops erkennt man im Gewebe die bezeichnenden, spindelförmigen Bastfasern. Glüht man 0,1 g der Rinde im Probirrohre, so bildet sich schön rother Theer.

In nachstehender Weise geprüft, müssen 100 Th. Chinarinde mindestens 5 Th. Alkaloïde ergeben.

Man schüttele 20 g feines Chinarindenpulver wiederholt kräftig mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit, 20 ccm Weingeist, 170 ccm Aether und giesse nach einem Tage 100 ccm klar ab. Nach Zusatz von 3 ccm Normal-Salzsäure und 27 ccm Wasser entferne man den Aether und Weingeist durch Destillation und füge nöthigenfalls noch so viel Normal-Salzsäure zu, als erforderlich ist, um die Lösung anzusäuern. Hierauf werde dieselbe filtrirt und in der Kälte mit 3,5 ccm oder so viel Normal-Kalilauge unter Umrühren vermischt, bis Phenolphthaleïnlösung geröthet wird. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag werde nach und nach mit wenig Wasser ausgewaschen, bis die abfliessenden Tropfen Phenolphthaleïnlösung nicht mehr röthen. Nach dem Abtropfen presse man die Alkaloïde gelinde zwischen Filtrirpapier, trockne sie zunächst über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserbade vollkommen aus. Kocht man 1 Th. dieser Alkaloïde mit 300 Th. Wasser, so scheiden sich aus dem erkalteten Filtrate Flocken von Chinin aus. Werden 5 ccm der von dem letzteren abgessenen Lösung abgekühlt und mit 1 ccm Chlor-



wasser verdünnt, so muss sich eine schön grüne Färbung entwickeln, sobald man Ammoniakflüssigkeit zutröpfelt.

**Geschichtliches.** Es ist unsicher, ob den Eingeborenen Südamerikas die Heilkräfte der Chinarinde schon vor Ankunft der Spanier bekannt waren. Einerseits wird behauptet, dass die Eingeborenen den Spaniern sie absichtlich lange verheimlicht hätten, und dass erst im 17. Jahrhundert ein Jesuit von einem eingeborenen Kaziken mit Chinarinde vom Fieber geheilt sei, durch welchen erstern dann die Kenntniss der wertvollen Droge verbreitet wurde; andererseits verwenden die Eingeborenen, welche an überlieferten Gebräuchen mit grosser Zähigkeit festhalten, die Chinarinde noch heutigen Tages nicht, ja haben eine starke Abneigung dagegen, da sie sie für giftig halten. Die erste einigermaassen verbürgte Nachricht von der Verwendung der Chinarinde stammt von 1630, in welchem Jahre der spanische Corregidor von Loxa, Don Juan Lopez de Canizares, mit Chinarinde vom Wechselfieber geheilt wurde. 1638 sandte derselbe Corregidor von der Droge an Ana, die Gemahlin des Vicekönigs von Peru, Don Luis Geronimo Fernandez de Cabrera y Bobadilla, Grafen von Chinchon, die ebenfalls geheilt wurde. In Erinnerung an diese Heilung nannte man die gepulverte Rinde Polvo de la Condesa (Gräfin-Pulver).

(Der Gräfin Chinchon zu Ehren nannte Linné die Pflanze, die er von Mutis erhalten hatte, „Cinchona“.)

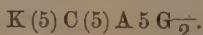
Die Kenntniss der Droge verbreitete sich nun rasch. 1639 scheint sie bereits in Alcalá de Henares bei Madrid benutzt zu sein. 1640 verkaufte Juan de Vega, Leibarzt der Gräfin Chinchon, in Sevilla das Pfund zu 100 Realen (ungefähr 400 Mark). Ganz besonders liessen sich die Jesuiten die Verbreitung angelegen sein, in Folge dessen das Chinarindenpulver den Namen Polvo de los Jesuitos und Pulvis patrum erhielt.

1655 ist sie in England bekannt, 1664 in Frankreich. 1669 findet sich „China Chinae“ in den Apothekentaxen von Leipzig und Frankfurt (1 Quintlein kostete 50 Kreuzer). 1737 beobachtete Charles Maria de la Condamine auf dem Berge Cajanuma bei Loxa einen lebenden Chinabaum, dessen Beschreibung und Abbildung 1738 der Pariser Akademie vorgelegt wurde. 1826 veröffentlichte Heinrich von Bergen seinen „Versuch einer Monographie der Chinarinden“, dessen Beschreibungen vortreffliche sind. In Wedell's „Histoire naturelle des Quinquinas“ 1849 findet sich zuerst die mikroskopische Struktur berücksichtigt.

Dass die Chinarinden eigenthümliche chemische Stoffe enthalten, wurde zuerst 1745 von Claude Toussaint Marot de Lagaraye beobachtet, der in einem Chinaextrakt einen Salzabsatz wahrgenommen hatte, in welchem Hermbstädt in Berlin 1785 die Calciumverbindung einer Säure, die Hofmann 1790 Chinasäure nannte, erkannte. 1810 und 1811 gelang dem portugiesischen Arzt Antonio Bernardino Gomez die Darstellung von Alkaloiden aus der Chinarinde, die Pelletier und Caventou 1820 als Chinin und Cinchonin bezeichneten.

**Abstammung.** Die Chinarinde stammt von Arten der Gattung *Cinchona*, Familie der Rubiaceae, Unterfamilie der Cinchoneae, Sektion der Eucinchoneae.

Die Cinchonon sind unseren Syringen ähnliche Bäume oder Sträucher mit gegenständigen Zweigen. Die in Gestalt und Grösse veränderlichen Blätter sind krautig oder lederig, glänzend, gegenständig, gestielt, eiförmig, verkehrt-eiförmig, elliptisch, lanzettlich, selten herzförmig, ganzrandig, zuweilen am Rande zurückgebogen, feinaderig und in den Winkeln der Adern der Unterseite oft mit je einem, mit einem Haarbüschel versehenen Grübchen ausgestattet. (Die grübchenblättrigen Cinchonon sind im Allgemeinen am chininreichsten.) Die hinfälligen Nebenblätter sind am Grunde drüsigt. Der Blattstiel erreicht höchstens  $\frac{1}{3}$  der Länge des Blattes. — Die Blüthen stehen in reichblüthigen endständigen, ansehnlichen Rispen, die in der unteren Hälfte meist Hochblätter tragen. Die Blüthen sind weiss, rosa, violett oder purpurn, schwach riechend, zwittrig, actinomorph, heterostyl-dimorph (selten trimorph). Blüthenformel:



Der Kelch ist kurzglockig und bleibend. Die Blumenkrone ist stieltellerförmig, oftmals weichbehaart, mit langer, cylindrischer oder etwas bauchiger Röhre und kahlem oder behaartem Schlunde. Die 5 kurzen Lappen sind in der Knospe klappig, in der Blüthe stehen sie horizontal ab. Sie sind am Rande lang gewimpert. 5 der Kronröhre

ziemlich tief inserirte Staubfäden. Dieselben besitzen bei der langgrifflichen Form der Blüthe kurze Filamente und umgekehrt. Der epigyne Discus ist polsterförmig, der Fruchtknoten behaart und 2fächerig mit zahlreichen Eichen. Der Griffel ist fadenförmig. Die Frucht ist eine trockene, zweifächerige Kapsel, eiförmig bis cylindrisch, vom bleibenden Kelche gekrönt, mit je einer Längsfurche versehen, im Uebrigen glatt oder mit 4—6 Längsfurchen auf jedem Karpell. Die Kapsel springt von unten nach oben wandspaltig auf, oben werden die Fächer durch den Kelch zusammengehalten. Die zahlreichen Samen sind dachziegelig auf der kantig-flügeligen Placenta angeheftet. Sie sind schildförmig und ringsum mit einem eiförmigen, länglich elliptischen, netzigen, am Rande zerschlitzten Flügel versehen. Endosperm reichlich, Embryo gerade.



Fig. 109. *Cinchona succirubra* Pavon  $\frac{2}{3}$  natürl. Gr. (nach Baillon).

Da die einzelnen Arten der Cinchonon unter einander sehr leicht Bastarde bilden, so ist es noch nicht gelungen, die einzelnen Arten genau auseinander zu halten.

So beschreibt Kuntze (*Cinchona-Arten, Hybriden und Kultur der Chinabäume* 1878), 4 Arten, Howard (*Quinology* 1869—1876) 38 Arten. Wir werden die wichtigeren Arten bei Besprechung der Handelssorten der Rinden aufführen.

Die Cinchonon sind einheimisch auf den Cordilleren Südamerikas, wo sich ihr Verbreitungsgebiet etwa von 10° n. Br. (*Cinchona cordifolia* Mutis bei Caracas) bis zum 22° s. Br. (*Cinchona australis* Wedd. in Bolivia),

erstreckt. Zwischen diesen Punkten beschreibt der Gürtel der Cinchonon, dem Gebirge folgend, einen nach Osten geöffneten Bogen von ungefähr 500 Meilen Länge. Sie steigen hier in der äquatorialen Region bis auf 3400 Meter Höhe und gehen bis auf 1200 Meter hinab. Vom Äquator entfernter sinkt ihre Höhengrenze bis auf 800 Meter. Unterhalb dieser Region vorkommende Chinabäume liefern keine guten (Cascarillos finos), sondern minderwertige Rinden (Cascarillos bobos). Das Klima ist in dieser Region ein ausserordentlich wechselvolles, doch vorzugsweise feuchtes; wenn die Bäume auch eine gelegentliche Abkühlung bis zum Gefrierpunkt ertragen, darf die Mitteltemperatur doch nicht unter 12° sinken. Diese Cinchononregion der Anden ist eine sehr charakteristische, man bezeichnet sie als „Ceja de la montaña“ (Augenbraue des Gebirges).

Die **Einsammlung** der Rinden geschieht durch Eingeborene: Cascarilleros praticos oder Cascaderos (Cascara = Rinde). Man schabt meist zuerst vom Baume die Borke ab und reisst die Rinde oft in Fetzen herunter. Dann fällt man den Baum, befreit Stamm und Zweige von der Rinde und trocknet letztere wochenlang über langsamem Feuer oder an der Sonne. Ein sofortiges Trocknen ist erforderlich, damit die Rinden in der feuchten Luft nicht schimmeln, andererseits darf die Erhitzung keine zu starke sein, da dadurch der Alkaloidgehalt alterirt werden soll. Der Transport der Rinden zum Hafen ist ein sehr schwieriger, da man dazu entweder von den östlichen Thälern der Anden aus den ganzen Kontinent durchwandern oder über die beschwerlichen Gebirgspässe die westlichen Häfen erreichen muss. Die wichtigsten Häfen sind: Para für die auf dem Amazonas exportirten, Guayaquil und Esmeraldas für Rinden aus Ecuador, Truxillo, Callão, Arequipa für die peruvianischen, Molendo, Islay, Iquique, Arica, Cobija, Antozagasta für die bolivianischen, Baranquilla für die columbischen, ferner von geringer Bedeutung: Ciudad Bolivar, Puerto Cabello, Cartagena und Buenaventura. Obschon bereits die Jesuiten einsahen, dass durch die gebräuchliche, unrationelle Gewinnung die Cinchonon allmählich ganz würden verschwinden müssen, und darauf hielten, dass für jeden gefällten Baum 5 neue gepflanzt werden sollten, so sind die Cinchonon in ihrer Heimath jetzt selten geworden und sollen sich z. B. in Bolivia wildwachsend gar nicht mehr finden.

Man hat daher schon frühzeitig angefangen, die Cinchonon in geeignete **Kultur** zu nehmen. Die ersten Versuche, die aber der ungünstigen klimatischen Verhältnisse wegen verunglückten, machten 1849 Jesuiten in Algier. Hierdurch aufmerksam geworden, machten die Holländer in dem auf gleichem Breitengrade wie Peru gelegenen Java Anbauversuche, indem auf Veranlassung des Kolonialministers Pahud der deutsche Botaniker Hasskarl nach Südamerika zur Beschaffung geeigneten Materials gesandt wurde. Derselbe brachte 1854 junge Pflanzen nach Batavia, während man gleichzeitig mit der Kultur von ihm gesammelter Samen Versuche machte. Ferner sandte die holländische Regierung 1852 in den Gärten von Thibaut und Keteleer zu Paris gezogene Pflanzen nach Java, ebenso 1854 durch Karsten aus Columbia erhaltene Samen der *Cinchona lancifolia*. Die ersten Versuche entsprachen wenig den Erwartungen, nach 6 Jahren besass man 1 Million Bäume mit nur 0,4 Proc. Chiningehalt der Rinde. Durch fortwährende sorgfältige Kultur, besonders unter Leitung von Gorkom und Moens, und durch beständige chemische Kontrolle unter de Vrij haben aber diese Kulturen einen ausserordentlichen Aufschwung genommen. Der erste Posten javanischer Rinde von 750 kg gelangte 1870 nach Amsterdam. 1879/80 betrug die Menge 35 044 kg, 1884/85 610785 kg, 1888/89 2260103 kg, 1890/91 3438000 kg.

Fast zu gleicher Zeit mit den Holländern machten 1852 die Engländer Anstrengungen, die Cinchonon nach Ostindien (Sikkim im Himalaya und Nilagiris im südlichen Vorderindien) überzuführen. Doch erst 1859 gelang es den Bemühungen Markham's, den Kulturen den Erfolg zu sichern. Hier ist Ootacamund der Centralpunkt der Cinchononpflanzungen. Die Hauptkulturen befinden sich zur Zeit in Sikkim (Darjeeling, Mungpoo, Sitting, Rungbee), in den Nilagiris (Coorg), in Madras, in Hakgalle auf Ceylon, und von minderer Bedeutung in der Nähe des Irawaddy-Deltas in British Birma. Im Jahre 1867 gelangten die ersten indischen Rinden nach London. Die Ausfuhr aus Ceylon betrug 1882/83 3462744 kg, 1883/84 5246473 kg, 1885/86 7632456 kg, 1888/89 5394231 kg, 1890/91 3125000 kg. Wie man sieht, ist hier die Kultur zurückgegangen, man pflanzt dort jetzt Thee an Stelle der China.

Neuerdings hat man auch in Südamerika, der Heimath der Cinchonon, die Kultur



energisch in die Hand genommen und besonders am Mapiri, in der bolivianischen Provinz Larecaya, und in den Yungas Kulturen angelegt. 1889 betrug die von Central-Amerika, Columbien, Ecuador und Bolivien ausgeführte Menge 1091150 kg.

Von einiger Bedeutung sind ferner die Kulturen von Jamaica. Mehr in den Anfängen stecken zur Zeit noch die Pflanzungen in Portugiesisch-Afrika, Mexico, Fidji-Inseln, Australien u. A. Die Gesamtproduktion an Chinarinde betrug 1891: 8430000 kg.

In Indien und auf Java unterscheidet man vier Methoden der Gewinnung: 1) Mossing, die besonders in Indien gebräuchlich ist, besteht darin, dass man etwa 4 cm breite, verticale Rindenstreifen vom Baume ablöst und den ganzen Stamm mit der Wundfläche mit Moos oder Lehm oder Alang-Alanggras umhüllt. Die abgeschälte Rindenpartie regeneriert sich bald wieder und der Alkaloidgehalt ist in der erneuerten Rinde sogar höher. 2) Coppicing, entspricht ungefähr unserem Schälwaldbetrieb. Es wird der Stamm im Alter von etwa acht Jahren am Grunde gefällt und entrinnet. Aus dem Stumpf entwickeln sich Schösslinge, die in acht Jahren wieder gute Rinde liefern. 3) Schaven, die Rinde wird unter Schonung des Cambiums abgeschabt und abgeschnitten und erneuert sich dann leicht. 4) Uprooting, der ganze Baum wird ausgerodet, also vernichtet, wobei man die besonders werthvolle Wurzelrinde gewinnt.

Die Verpackungsweise der südamerikanischen Rinden ist die in angefeuchtete Ochsenhäute (Serronen, Fig. 110), seltener verwendet man Kisten. Die indischen und javanischen Rinden werden vertical in Kisten gepackt. Die Fabrikrinden, die zur Chininfabrikation verwendet werden, stampft man in Ballen zusammen,



Fig. 110. Serrone aus Südamerika.

Wenn schon bei der Werthbestimmung der Chinarinden von jeher der grössere oder geringere Reichthum an Alkaloiden maassgebend war, so hat man doch erst neuerdings, seit die chemisch genau kontrollirten Kulturrinden in grösserer Menge auf den Markt gelangen, diesen Gehalt an Alkaloiden zum ausschliesslichen Werthmesser bei der Beurtheilung der Rinden gemacht und bezeichnet mit „Unit“ die Preiseinheit für je 1 Proc. Chinin in 1 Pfd. Rinde.

Seitdem die Kulturrinden fast in beliebiger Menge gewonnen werden können, und seitdem dem Chinin in verschiedenen künstlich dargestellten Arzneimitteln, wie Antifebrin, Antipyrin, Phenacetin u. s. w. scharfe Konkurrenten entstanden sind, ist der Preis für Chinarinden und die daraus hergestellten Produkte in so bedenklicher Weise herabgegangen, dass die Kultur der Rinden und die Fabrikation der Chinins wenig gewinnbringend geworden ist, und dass man, wie bereits erwähnt, angefangen hat, die Kultur in Ceylon wieder aufzugeben. Deshalb hat die holländisch-indische Regierung auf Wunsch javanischer Pflanze beschossen, in Zukunft die Produktion in Java von Seiten der Regierung auf 600000 Amsterdamer Pfund zu beschränken.

Die echten Chinarinden verändern nach dem Schalen in eigenthümlicher Weise die Farbe, die dann für die einzelnen Sorten so charakteristisch ist, dass man schon frühzeitig angefangen hat, weisse, gelbe, rothe, braune Rinden zu unterscheiden, und noch jetzt unterscheidet man 3 grosse Gruppen, *gelbe, braune und rothe Rinden*. Dieser Eintheilung liegt ein rein äusserliches Merkmal zu Grunde, abgesehen davon, dass die Farbe der Rinde mit dem Lebensalter der Pflanze wechselt. Aber mit den anderen versuchten Eintheilungsprincipien ist es noch schlimmer: die einzig wissenschaftliche Eintheilung nach der Stammpflanze ist nicht durchzuführen, da man von vielen südamerikanischen Rinden die Stammpflanzen nicht kennt (Berg und Vogl); eine Eintheilung nach dem anatomischen Bau (Flückiger) kann nicht zufriedenstellende Resultate liefern, da, so genau sich auch die Rinden der Cinchonon von denen verwandter Gattungen unter-

scheiden lassen, die einzelnen Arten doch häufig durch Uebergänge in Folge leichter Bastardirung mit einander verbunden sind, wozu noch kommt, dass sich wie die Farbe der Rinde auch der Bau derselben mit dem Alter der Pflanze ändert.

Diese Uebelstände gelten nur für die von wildwachsenden, südamerikanischen Cinchonon gesammelten Rinden, für die von genau bestimmten und kontrollirten Kulturpflanzen gesammelten Rinden ist die Charakterisirung leicht. Indessen unterscheidet besonders die holländische Verwaltung gar keine besonderen Sorten, sondern legt jeder grösseren Sendung das Ergebniss der chemischen Analyse und die Angabe der Stammpflanze bei. Diesem Vorgehen hat sich auch das Arzneibuch angeschlossen, insofern es freilich eine Cinchone besonders hervorhebt, sonst aber das Hauptgewicht auf den Gehalt an Alkaloiden legt, so dass auch eine andere Rinde, als von *Cinchona succirubra*, wenn sie nur mindestens 5,0 Proc. Gesammt-Alkaloid enthält, nicht zu beanstanden wäre. Im Grosshandel unterscheidet man Drogisten- oder Apothekerrinden, die aus ausgesucht schönen Stücken bestehen, und Fabrikrinden.

Während früher eine tüchtige Kenntniss der verschiedenen Sorten der Chinarrinden für den wissenschaftlich gebildeten Apotheker nicht nur erwünscht, sondern sogar nothwendig war, hat diese Kenntniss jetzt mehr einen historischen Werth, darf aber doch nicht völlig vernachlässigt werden, da die anderen Sorten, welche das Arzneibuch von der direkten Verwendung in der Apotheke ausschliesst, für die fabrikmässige Darstellung der Alkaloide die grösste Rolle spielen.

Bevor wir aber in die Beschreibung der einzelnen Sorten eintreten, ist es nothwendig, den **anatomischen Bau** der Chinarrinden und ihre sonstige **Beschaffenheit** zu besprechen.

Die Chinarrinden kommen entweder in Platten (dicke Stammrinden) oder in Röhren (Astrinden oder Rinden junger Stämme) vor. Man unterscheidet ferner bedeckte oder unbedeckte Rinden, bei welchen letzteren Borke und Kork entfernt sind. Unter der Lupe erkennt man: 1. Die Korkschicht, die bei Zweigrinden dünn, bei bedeckten Stammrinden breiter ist oder eine (bei Stammrinden) geschichtete Borke. 2. Die Mittelschicht oder Mittelrinde, die rein braun und oft von feinen helleren Punkten durchsetzt ist. Den unbedeckten Rinden fehlt der Kork und die Borke und oft auch die Mittelschicht. In der Mittelschicht ist auf scharfen Querschnitten bei manchen Sorten eine glänzend braune Linie zu erkennen, der sog. „Harzring“. 3. Die Innenrinde oder der Bast. Sie ist bald unregelmässig punktirt, bald strahlig, bald undeutlich koncentrisch. Der Bruch ist im Allgemeinen in den äusseren Partien ziemlich glatt, in den inneren kurzfasrig.

Bei der genaueren mikroskopischen Untersuchung ist Folgendes zu merken:

Die Korkzellen sind dünnwandig und zeigen die gewöhnliche Tafelform und radiale Anordnung. Sind sie mit Luft erfüllt und die Zellwände farblos, so erscheint die Oberfläche der Rinde weiss und glänzend; sind letztere gefärbt oder die Zellen mit braunem harzigen Stoff erfüllt, so entspricht die Farbe der Rinde der Farbe dieser. Während fast alle Astrinden mit einfachem Kork bekleidet sind, und derselbe auch bei einigen Stammrinden (z. B. der *Cinchona succirubra*) erhalten ist, zeigen andere (z. B. *Cinchona Calisaya*) Borkenbildung. In diesem Falle tritt das Periderm in der Mittelrinde in Streifen auf, die bogenförmig nach innen vorgewölbt sind. Entfernt man die Borke an diesen Stellen, so entstehen seicht muldenförmige Gruben (in Südamerika Conchas genannt) die man passend mit Fingereindrücken verglichen hat. Sie sind besonders charakteristisch für die Stammrinden der *Cinchona Calisaya*.

Unter dem Kork liegt das primäre Rindenparenchym, die Mittelrinde. Natürlich fehlt sie den älteren Rinden mit Borkebildung. Sie besteht aus dünnwandigen, meist tangential gestreckten Parenchymzellen und zuweilen einigen Lagen Kollenchym. Im Parenchym sind häufig einzelne Zellen in nicht übermässig verdickte, stets deutlich geschichtete, grob poröse Steinzellen umgewandelt. Die Zellen sind leer oder enthalten Krystallmehl von Calciumoxalat oder eine rothbraune, körnige Masse, die aber nicht Harz ist. Diese Steinzellen bilden die helleren Punkte, die unter der Lupe zu erkennen sind. Gegen die Innenrinde hin liegen bei den Rinden fast aller Cinchonon besonders in der Jugend einzeln oder zu kleineren Gruppen vereinigt Gummiharzschläuche, Saftschläuche, die zuweilen 2—3mal so gross wie die umgebenden Parenchymzellen sind (bei der *Cinchona succirubra* erreicht ihr Durchmesser 0,5 mm). Im frischen Zustande enthalten sie Milchsafte, in der Droge erscheinen sie oft leer; ist hier Inhalt vorhanden, so zeigt er oft Gerbstoffreaktion. In Rinden, welche Borkebildung zeigen, sind diese Schläuche mit der Mittelrinde frühzeitig abgeworfen, aber auch bei vielen älteren Rinden fehlen sie oder sind undeutlich und schwer aufzufinden.

Bei der *Cinchona succirubra* bleiben sie lange erhalten. Sie bilden den oben erwähnten „Harzring“.

Die Hauptmasse der Rinde wird von der Innenrinde oder dem Bast gebildet. Er besteht aus folgenden Theilen: die Markstrahlen durchsetzen den Bast in radialen Reihen, werden nach aussen breiter und verlieren sich in die Mittelrinde. Sie sind 1–4reihig und ihre Zellen grösser als die der daneben liegenden Baststrahlen. Die letzteren, die durch die Rindenstrahlen in nach aussen spitzer werdende Radialstreifen getrennt sind, setzen sich zusammen aus Siebröhren, Cambiform, Phloëparenchym und dazwischen eingestreut Bastzellen. Die Siebröhren sind auch in jungen Rinden schwer aufzufinden, sie haben wenig geneigte Endflächen und eine einfache, oft mit Callus bedeckte Siebplatte. Die Zellen des Cambiforms und Parenchyms sind kleiner als die der Markstrahlen, gleichen aber in der Grösse den Siebröhren. Die Bastzellen sind bis 3 mm lang, spindelförmig, auf dem Querschnitt deutlich geschichtet, das Lumen meist bis auf einen zarten Kanal oder Spalt reducirt, links schief getüpfelt, auf dem Querschnitt meist radial gestreckt. Die Enden sind spitz, meisselartig zugespitzt oder abgestutzt. Ihre Breite wechselt zwischen 0,030–0,250 mm. Während in der Jugend der Weichbast vorherrscht, ändert sich dieses Verhältniss mit dem Alter zu Gunsten der Fasern, so dass eine Rinde in verschiedenen Altersstufen sehr verschiedene Bilder darbieten kann. Demnach bilden die Bastfasern das wichtigste Element der Chinarinden. Durch sie ist man in der Lage, Chinarinden von allen anderen, selbst nahe verwandten, zu unterscheiden. Auf sie stützen sich auch die diagnostischen Merkmale der einzelnen Handelssorten in erster Linie. Ihre Länge, Breite, besonders ihre Vertheilung wechselt bei den einzelnen Sorten nicht unerheblich. So unterscheidet Wigand folgende 3 Typen des Lupenbildes: Typus A (*Cinchona Calisaya*), Bastzellen durch die ganze Dicke des Bastes, mit Ausnahme einer schmalen nach aussen gelegenen Zone, gleichmässig verteilt, seltener in kurzen Reihen oder Gruppen. Typus B (*Cinchona scrobiculata*), Bastzellen in deutlichen radialen Reihen angeordnet. Typus C (*Cinchona pubescens*), Bastzellen nicht in radialen, sondern eher in peripherischen Reihen angeordnet, nach aussen eine breitere Schicht frei von Bastzellen. — Doch sind diese 3 Typen durch Uebergänge mit einander verbunden.

Auf der Anzahl, der Länge und Vertheilung der Bastzellen beruht der verschiedene Bruch der Chinarinden. Alle brechen faserig: Typus A und B durch die ganze Fläche, C nur innen, aussen glatt. Der Bruch ist kurz- und feinsplitterig bei A, verhältnissmässig lang-, fein- und weichfaserig bei B und grobfaserig bei C.

Die Herstellung mikroskopischer Präparate von manchen Chinarinden ist nicht leicht, da sie beim Schneiden bröckeln.

Man kommt meist zum Ziel, wenn man die Rinden 24 Stunden lang in Wasser oder sehr verdünntem Glycerin einweicht und dann ein recht scharfes Rasirmesser benutzt. In schwierigen Fällen streicht man auf den Querschnitt der Rindenstücke ganz dicken Gummischleim, dem man etwas Glycerin zusetzt, lässt denselben einziehen aber nicht völlig eintrocknen, worauf man schneidet. Natürlich müssen solche Schnitte auf dem Objektträger mit Wasser ausgewaschen werden. Um klare Bilder zu erhalten, erwärmt man die Schnitte auf dem Objektträger in ammoniakalischem Alkohol (Liq. Ammon. Dzondii), wodurch die in den Membranen abgelagerten braunen Farbstoffe etwas entfernt und zusammengetrocknete Elemente gestreckt werden.

### Handelssorten.

#### A. Gelbe Chinarinden.

##### *Cortices Chinae flavi seu aurantiaci.*

Meist Rinden von Stämmen, seltener diejenigen stärkerer Aeste. Von ockergelber oder hellzimmtbrauner Farbe und grobfaseriger oder splitteriger Struktur. Von mehr bitterem als adstringirendem Geschmack. Enthalten vorwiegend Chinin.

1) Königschina, *China Calisaya*, *China regia*, von *Cinchona Calisaya* Weddell in Südperu und Bolivia und von den in Java und Indien kultivirten Varietäten und Bastarden: *C. Calisaya Ledgeriana* Howard (*Cinchona Calisaya*,  $\times$  *micrantha* Kuntze(?)), *C. Josephiana* Weddell, *C. Hasskarliana* (*C. Calisaya*  $\times$  *carabayensis*), *C. Mac Ivorianae* Kuntze (*C. Calisaya*  $\times$  *micrantha*  $\times$  *succirubra*), *C. anglica* (*C. Calisaya*  $\times$  *succirubra*)<sup>1)</sup> u. A. Sie kommt in zwei Sorten vor:

<sup>1)</sup> Die in Klammern gesetzten Namen bezeichnen die Arten, die den Bastard bilden.



a) Gerollte oder bedeckte Königschina, *Cort. Chinae regius convolutus*, *China Calisaya* c. *epidermide, tecta*. Zweigrinden in 10 bis 20 cm langen, 1 bis 2,5 cm breiten, 1 bis 6 mm dicken Röhren, meist von beiden Rändern eingerollt. Aussen dunkelgraubraun oder weisslich, mit Längsleisten und Furchen, die von zahlreichen Querrissen gekreuzt werden. Innenfläche braungelblich. Bruch innen faserig, aussen glatter. Im anatomischen Bau nach Wigand's Typus A. In der Mittellrinde keine oder wenige Sklereiden, bei jüngeren Rinden ein doppelter Kranz von Saftschläuchen. Krystallzellen fehlen. Die breiteren Markstrahlen 3 bis 4 Zellen breit. Die Bastzellen nehmen von aussen nach innen an Dicke zu. Borke abwechselnd hell und dunkel geschichtet. Von dieser Sorte kommt augenblicklich gar keine Rinde, die von wildwachsenden Bäumen gesammelt wäre, im Handel vor, auch die aus Bolivia ausgeführte stammt aus Kulturen.

Hierher gehört auch die Königschina der indischen und javanischen Kulturen. Sie wird ausser von den oben genannten Pflanzen noch von *C. carabayensis* Wedd. geliefert. Ein- oder mehrfach zusammengerollte Röhren mit grauweissem, tiefrissigen Periderm. 15 bis 45 cm lang, 1 bis 5 cm im Durchmesser, 1,5 bis 3,0 mm dick. Innen zimtbraun, durch die Bastfasern fein gestreift. Querbruch innen faserig, nach aussen mehr gleichförmig. Die genannten asiatischen Kulturen liefern die bedeckte Königschina auch in Stamm- und Wurzelrinden. — Vorzugsweise für die Chininfabriken von Bedeutung.

b) Fläche, unbedeckte Königschina, *Cort. Chinae Calisayae seu regius planus*, *China regia sine epidermide*. Bildet bis 50 cm lange, bis 20 cm breite, 5 bis 15 mm dicke, flache, selten etwas rinnenförmige Stücke, die in der Regel von der Borke völlig befreit sind. Farbe lebhaft hellgelblichbraun. Sie stammt von älteren Stämmen. Die Oberfläche ist durch die oben erwähnten muldenförmigen, schiefrandigen Einbuchtungen der entfernten Borke (*conchas*) uneben. Diese *Conchas* galten ehemals nicht mit Unrecht als ein zuverlässiges Zeichen guter Waare. Sie besteht fast ausschliesslich aus der Innenrinde. Wigand's Typus A. Die dicken, kurzen, gelben und spröden Bastzellen stehen meist einzeln, selten in kleinen Gruppen oder sind selten etwas radial-strahlig angeordnet. Die innersten Partien sind am reichsten an Bastfasern. Die Königschina fand erst in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts Beachtung, war dann aber die am meisten geschätzte, bis sie neuerdings von den Kulturrinden verdrängt wurde.

Von geringerem Werth, theilweise nur von wissenschaftlicher Bedeutung, sind folgende Sorten: *China Calisaya morada* v. *Cinchona boliviana* Wedd. Verwechslung resp. Vermischung der echten *Calisaya*: *China Calisaya fibrosa* von *Cinchona scrobiculata* Humb. et Bonpl. Zeigt am besten Wigand's Typus B. *Cuscochina* v. *Cinchona pubescens* var. *Pelletieriana* Wedd. Typus C. *China flava dura*, als Stammpflanzen werden angegeben: *Cinchona cordifolia* Mutis, *lutea* Pav., *pubescens* Wedd., *lancifolia* Mut. *China Pitaya* v. *Cinchona Condaminea* var. *Pitayensis* Wedd. *China Maracaibo* v. *Cinchona tucujensis* Karst., *Portocabello China* von *Cinchona lancifolia* Mutis u. s. w. Die beiden letztgenannten Sorten erhielten 1886 für kurze Zeit einige Bedeutung.

## B. Braune oder graue Chinarinden.

### *Cortices Chinae fusci seu grisei.*

Ausschliesslich die Rinden jüngerer Zweige, daher in einfach oder doppelt eingerollten Röhren. Oberfläche graubraun mit Längs- und Querrissen. Mittel- und Innenrinde vorherrschend braun. Auf dem Querschnitt meist ein Harzring. Bruch mehr eben. Geschmack mehr herbe als bitter.

1) Huanoco- oder Guanoco-China. *Cort. Chinae fuscus* der Ph. G. ed. I. Ein Gemenge mehrerer Rindensorten von *C. micrantha* R. et P., *C. subcordata* Pav., *C. suberosa* Pav., *C. nitida* R. et P., *C. umbellifera* P., *C. purpurea*

R. et P. u. A. Mit vorwaltenden kurzen und flachen Längsfurchen, wenigen oder keinen Querrissen. Innen hellzimmtbraun. Harzring dunkel. Die Innenrinde ist häufig durch die mit Oxalat gefüllten Zellen der Markstrahlen fein weiss gesprenkelt.

2) Loxa- oder Loja-China. Kronchina. Ebenfalls ein *Gemenge von Rinden* der *C. Uritusinga* P., *C. Condaminea* Humb., *C. macrocalyx* P., *C. conglomerata* P., *C. Chahuarguera*, P., *C. glandulifera* R. et P., *C. heterophylla* P., *C. officinalis* Hook u. A.

Aussen aschgrau oder graubraun mit weisslichen Flecken, breiten und langen Längsrünzeln und zarten Querrissen. Innen zimmtbraun, Harzring dunkel.

Von geringerer Bedeutung sind: Guajaquil-China, Pseudo-Loxa-China von *C. nitida* R. et P., *C. stuppea* P., *C. scrobiculata* H. et B., Huamalies-China von *C. micrantha* R. et P., *C. glandulifera* R. et P., *C. Palton* P. u. *C. lanceolata* R. et P., Jaën-China v. *C. viridiflora* P., *C. pubescens* Wedd. u. A.

Alle diese Rinden stammen aus Südamerika; was von den asiatischen Kulturen an braunen Rinden, besonders von *C. officinalis*, geliefert wird, wandert in die Chininfabriken.

### C. Rothe Chinarinden.

#### Cortex Chinae ruber.

Stamm- und Astrinden, fast ausschliesslich von *Cinchona succirubra* Pavon (*C. Howardiana* Kuntze, *C. oblongifolia* Mutis, *C. magnifolia* und *colorata* R. et P.), charakterisirt durch vorherrschend rothbraune Farbe der Mittel- und Innenrinde, letztere breit und faserig oder splitterig. Die Borke wird später als bei anderen Chinarinden abgeworfen, die Saftschläuche bleiben lange erhalten. Da die *C. succirubra* ziemlich wetterhart ist und sich leicht kultiviren lässt, so hat man in Indien und Ceylon neben den bereits oben angeführten gerade diese Cinchone in Kultur genommen. Sie wird, wie auch von der 2. Aufl. der Pharm. Germ., vom jetzigen Arzneibuch an erster Stelle hervorgehoben und ist daher als die augenblicklich offizinelle anzusehen. Sie gelangt aus den indischen Kulturen und von Hakgalle auf Ceylon in den Handel, während man ihre Kultur auf Java jetzt aufgegeben hat. Sie bildet bis 50 cm lange, 3 bis 4 cm breite, von beiden Seiten eingerollte Röhren, die einem Rindenstreifen von etwa 25 cm Breite entsprechen. Die Dicke beträgt 2 mm. Die Oberfläche ist graubraun, durch kleine, grauweissliche ovale Flecken gefleckt, und mit zahlreichen flachen Längsrünzeln, aber sehr spärlichen feinen Querrissen, die an zahlreichen Röhren auch ganz fehlen, bedeckt. Innenfläche fein längsgestrichelt, nach Tschirch dunkelrothbraun; uns vorliegende Muster sind heller, mehr zinntfarben, mit häufigen Zweiglöchern. Geschmack bitter. Bruch aussen glatt, im Bast kurzsplitterig. Unter der Lupe unterscheidet man 1) Aussen- und Mittelrinde, 2) Harzring, der sich oft schon unter der Lupe in einzelne oder in kleine Gruppen von Milchsäftschläuchen auflöst.

Der Bast erscheint fein radial gestreift. Im Bast, aber auch schon in der Mittelrinde, lassen sich zahlreiche kleine weisse Pünktchen unterscheiden. Indem wir wegen des anatomischen Baues auf die bereits oben gegebene zusammenfassende Darstellung verweisen, fügen wir nur noch hinzu, dass die Milchsäftschläuche des Harzringes lange kenntlich bleiben, dass die Bastfasern deutlich in radialen Reihen angeordnet sind (Wigand's Typus B), und dass die mit Krystallsand erfüllten Zellen in der Mittelrinde und im Bast zahlreich auftreten. Das charakteristische Element der Chinarinden sind, wie oben bereits angeführt wurde, die Bastzellen, und, da man sie noch im feinsten Pulver in grosser Anzahl unverletzt antrifft, so sind sie besonders geeignet, die Anwesenheit von Chinarinden in einem pulverigen Gemenge wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit nachzuweisen. Ja, sie sind sogar geeignet, Anhaltspunkte zur Unterscheidung der einzelnen Sorten der Chinarinden in einem Pulver zu geben. Wir

geben zu diesem Zwecke die von Hobbs aufgestellte Tabelle (Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie I, p. 289) wieder:

S o r t e	Breite		L ä n g e		
	Radiale	Tangen- tiale	Maximum,	Minimum	Durchschnitt
	im Durchschnitt				
	in Mikromillimetern.				
Ostindische Succirubra . . . .	60	45	880	496	640
Amerikanische Rubra . . . .	52	46	880	400	720
Mossed red . . . . .	56	42	1152	496	720
Renewed red . . . . .	64	47	1072	352	720
Java-Calisaya . . . . .	60	57	816	272	496
Calisaya sine epidermide . . .	84	59	992	544	784
Huanoco . . . . .	73	57	1152	688	880
Loxa, äusserer Theil der Rinde	41	95	—	—	—
„ innerer „ „ „ „	62	43	912	528	720
Guajaquil . . . . .	59	47	1040	432	752
Mossed brown . . . . .	52	41	880	532	720
Maracaibo . . . . .	132	73	1328	560	896

### Die falschen Chinarinden und die China cuprea.

Der hohe Preis der Chinarinden und die unter nicht sachverständiger Leitung stattfindende Einsammlung in Südamerika sind die Ursache gewesen, dass von jeher eine Anzahl Rinden im Handel vorkam, die auf den ersten Blick den echten Chinarinden ziemlich ähnlich und meist von nahe verwandten Pflanzengattungen abstammend (Ladenbergia, Buena, Exostemma, Nauclea, Cascarilla, Remijia), doch minderwerthig oder ganz werthlos sind und als „falsche Chinarinden“ bezeichnet wurden. Sie unterscheiden sich anatomisch von den echten Rinden dadurch, dass ihnen die oben beschriebenen kurzen Bastfasern fehlen, an deren Stelle Stabzellen (Tschirch's Makrosklereiden) oder lange Bastfasern treten, und chemisch durch das Fehlen von Chinin und Cinchonin. Wir würden gar keine Veranlassung haben, dieser Rinden hier überhaupt zu gedenken, da dem Apotheker aus den asiatischen Kulturen ein durchaus zuverlässiges Material zur Verfügung steht, wenn nicht in den letzten Jahren falsche Rinden auf den Markt gekommen wären, die das grösste Interesse erregt haben: In einer solchen, von Remijia pedunculata Triana abstammenden Rinde, die Flückiger als China cuprea bezeichnete, fand man nämlich 5 Proc. Alkaloide, darunter 2 Proc. Chinin, andere eigenthümliche Alkaloide, Kaffeegeerbssäure und ein von dem Chinovin verschiedenes Glykosid. Sie kam 1880—83 vielfach auf den Markt, hat aber ihre Wichtigkeit wieder verloren, da die Kulturrinden jetzt in grosser Menge und verhältnissmässig billig zu haben sind. In einer zweiten, von Remijia Purdieana Wedd. stammenden Rinde fand Arnaud Cinchonamin und einige andere Alkaloide. Ferner sind neuerdings solche Rinden, seit südamerikanische Kulturrinden eine Rolle zu spielen beginnen, wieder aufgetaucht, so sind Ladenbergia-Rinde, wahrscheinlich von L. magnifolia und eine Rinde, die früher als China Trujillo und als Gerbematerial unter dem Namen: Curtidor vorgekommen ist; sie zeigt im Bau keine Verwandtschaft mit den Cinchonin und stammt vielleicht von einer Sapotacee. (Zeitschr. d. österr. Ap.-V. 1894 No. 29.)

**Chemische Bestandtheile.** Die echten Chinarinden enthalten 9—11 Proc. Wasser,  $\frac{3}{4}$ —3 Proc. Mineralbestandtheile, worunter die Karbonate des Calcium und Kalium vorwalten (bei China flava fibrosa  $\frac{4}{5}$  der Asche), ferner in geringerer Menge Magnesiumkarbonat, Ammonsalze, bis 1 Proc. Calciumoxalat (in China rubra 0,33 Proc.), Stärkemehl, Wachs (Cinchocerotin), andere fett- und wachsartige Körper, sehr wenig Harz, Chinasäure  $C_7H_3O_6$  zu 5—8 Proc. an Kalk und organische Basen gebunden, die saure Reaktion der Auszüge der Rinden bedingend. Findet sich ausserdem in zahlreichen Pflanzen (Vaccinium, Ilex, Coffea, Quercus, Arctostaphylos u. s. w.). Bildet tafelfartige Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Löslich in  $2\frac{1}{2}$  Th. kalten Wassers, in heissem weniger löslich. In wässrigem Weingeist leichter löslich als in starkem, in Aether kaum löslich.



Chinagerbsäure  $C_{14}H_9O_9 + 2H_2O$  (Reichardt) (China rubra 3,18 Proc., China Calisaya 2,1—3,3 Proc., Huanoco 0,51 Proc.). In Wasser, Weingeist und Aether löslich. Bildet eine hellgelbe, hygroskopische Masse. Fällt Eisenoxydsalze grün. Nimmt in

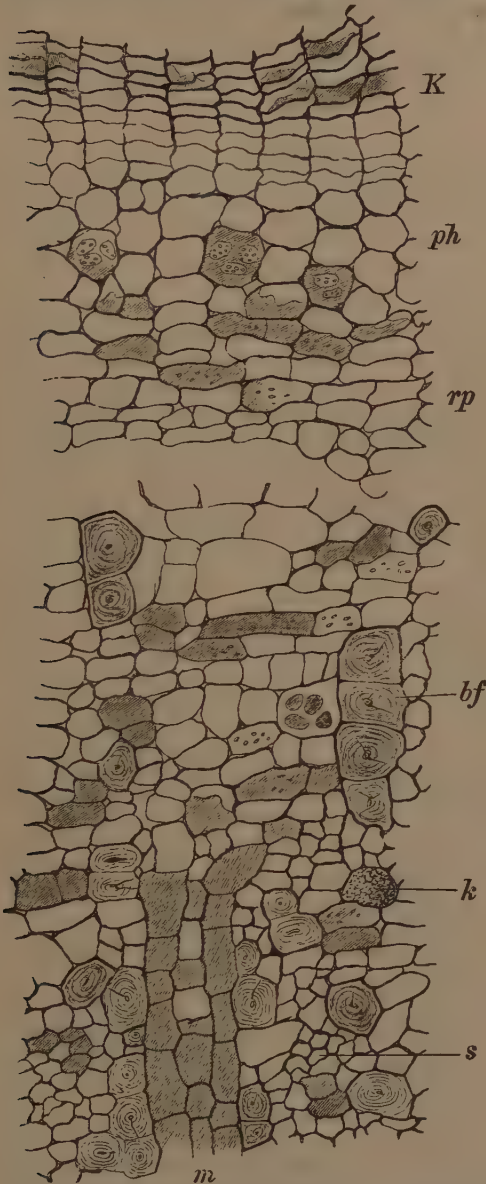


Fig. 111. Querschnitt durch die Rinde von *Cinchona succirubra* Pav. K Kork, ph Phelloderma. rp primäres Rindenparenchym, bildet mit ph zusammen die Mittelrinde. In der Innenrinde Gruppen von Bastfasern bf, Siebröhren s, Krystalsandzellen k, Markstrahl m (nach Moeller).



Fig. 112. Bastfasern der *Cinchona succirubra* Pav.

wässriger Lösung aus der Luft Sauerstoff auf unter Abscheidung von Chinarothe, das sich auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker bildet (Chinovagerbsäure  $C_{34}H_{15}O_8$  findet sich in einer falschen Chinarinde, der China nova s. surinamensis).

Chinovasäure  $C_{24}H_{36}O_4$ . Von De Vrij in javanischen Rinden gefunden, kommt ausserdem in der Torentillwurzel vor. Bildet ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, das aus sechseckigen Blättchen des rhombischen Systems besteht.\* Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und Aether, unlöslich in Chloroform.

Chinovin, Chinovabitter  $C_{30}H_{48}O_6$ . Bildet eine amorphe, harzartige, beim Zerreiben elektrisch werdende, neutral reagirende Substanz, die schwer wasserfrei erhalten wird. In Wasser wenig löslich, besser in Alkohol. Durch Sättigung seiner weingeistigen Lösung mit Salzsäuregas zerfällt es in Chinovasäure und Chinovinzucker oder Mannitan.

Chinaroth  $C_{28}H_{22}O_{14}$ . Zu den Phlobaphenen gehörig, entsteht aus der Chinagerbsäure (s. o.). Eine amorphe, rothbraune, geruch- und geschmacklose Substanz, kaum löslich in Wasser, leichter in saurem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, wässerigen Alkalien, Ammoniak und concentrirter Essigsäure. (Chinvaroth  $C_{12}H_{12}O_5$  steht zur Chinovagerbsäure in entsprechendem Verhältniss.)

Lignoin. Ein den Huminsubstanzen verwandter, in alter Huanocorinde aufgefundener Körper, vielleicht mit Chinvaroth identisch.

Fast ausschliesslich verdanken die Chinarinden ihre therapeutische Wirksamkeit dem Gehalt an Alkaloiden, die in ihnen als Tannate enthalten sind. Es sind deren bis jetzt eine grosse Anzahl aufgefunden. Die wichtigsten: Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin. Wenig wichtig, in geringer Menge und bis jetzt nicht in allen Rinden aufgefunden sind: Homocinchonidin  $C_{19}H_{22}N_2O$  (nach Skraup und Claus unreines Cinchonidin), Chinamin  $C_{16}H_{24}N_2O_2$ , in südamerikanischen und asiatischen Kulturrinden und in der Cuprea, Cinchamidin  $C_{20}H_{26}N_2O$  (vielleicht mit Hydrocinchonidin identisch), Aricin  $C_{23}H_{30}N_2O_4$ , Cusconin  $C_{33}H_{46}N_2O_4 + 2H_2O$ . Begleiter des Aricins in der Cuscorinde, Cusconidin (dahin auch Cuscamin und Cuscamidin), Paytin, Paricin  $C_{16}H_{18}N_2O$  (auch in der *C. succirubra*), ferner zweifelhaft Javanin, Chinichin, Cinchonichin, Homocinchonichin, Cinchotin. Von verschiedenen ist es nicht unmöglich, dass sie erst bei der Verarbeitung der Rinden als Umwandlungsprodukte entstehen. — Von pharmaceutischem Werthe sind nur die 4 erstgenannten Alkaloide. *Chinin* vgl. besonderen Artikel.

Chinidin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  wurde zuerst 1833 von Henry und Delondre beobachtet, von van Heijningen Betachinin, von Pasteur Chinidin, von Hesse Cinchonin genannt. Es hat auch die Namen Chinotin, Cinchotin, Pitayin erhalten. (Das Chinidin von Winkler, Leers und Hesse hat heute die gebräuchlichere Benennung Cinchonidin erhalten.) Das dem Chinin isomere und gleich bittere Chinidin findet sich in den meisten echten Chinarinden. Es unterscheidet sich vom Cinchonin und Cinchonidin durch die Thalleiochinreaktion<sup>1)</sup>, welche es wie auch das Chinin giebt, und es unterscheidet sich vom Chinin und anderen Chinaalkaloiden dadurch, dass die Lösung seiner neutralen Salze mit Kaliumjodid einen weissen pulverigen Niederschlag giebt. Chinidin ist in 2000 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, in 750 Th. kochendem Wasser, in 20 Th. 90procentigem Weingeist und in 25 Th. Aether löslich. Seine wässrige schwefelsaure Lösung fluorescirt bläulich. Das neutrale Chinidinsulfat ist in 100 Th. Wasser löslich. Chinidin lenkt die Polarisationsebene nach rechts.

Chinidinsulfat I des Handels ist Chinidinsulfat, die Waare II aber Cinchonidinsulfat.

Das Cinchonin  $C_{19}H_{22}N_2O$  findet sich in allen echten Chinarinden, besonders in den braunen, ist jedoch weniger bitter und wirkt nur halb so fieberwidrig als das Chinin. Es ist alkalisch, krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in farblosen, vierseitigen Säulen und Nadeln, ist in kaltem Wasser, wässrigem Aetzammon, Alkalilösungen und Aether fast unlöslich, löslich in 2500 Th. heissem Wasser, schwer löslich in wasserhaltigem Weingeist, in 30 Th. heissem, wasserfreiem Weingeist, in 30—40 Th. Chloroform. Die weingeistige Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Es bildet mit Säuren neutrale und saure Salze, die in Wasser leichter löslich sind als die Chininsalze. Die wässrige schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht (die Handelswaare fluorescirt gewöhnlich). Es ergiebt, wie schon erwähnt ist, die Thalleiochinreaktion nicht.

Cinchonidin, isomer dem Cinchonin, findet sich in den meisten Chinarinden in Gemeinschaft mit den vorerwähnten Alkaloiden. Es ist Winkler's, Leer's und Hesse's  $\alpha$ -Chinidin. Pasteur nannte es Cinchonidin. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in wasserfreien, farblosen, glänzenden Prismen, schmeckt weniger bitter als Chinin, ist löslich in 2600 Th. kaltem, in halb so viel kochendem Wasser, 12 Th. 90procentigem Weingeist, 150 Th. Aether, nur sehr wenig in Aetzammon.

<sup>1)</sup> S. bei Chin. sulfur. S. 484.

Seine Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links und geben die Thalleiochinreaktion nicht. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht, jedoch pflegt die Handelswaare geringe Fluorescenz zu zeigen. Das neutrale Sulfat ist in 100 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslich. Cinchonidinsulfat wird auch in den Preislisten mit *Chinidinum sulfuricum II* bezeichnet.

Kerner stellt die Unterschiede der 4 Hauptalkaloide folgendermassen in übersichtlicher Weise zusammen:

Es drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links, bilden in Wasser sehr schwer lösliche Tartrate:

Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoresciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden den krystallinische, leicht verwitternde Hydrate.

Chinin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .  
In Aether leicht löslich.  
Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen charakteristischen Herapathit.

Chinidin  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ .  
In Aether schwer löslich.  
Bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodat.

Cinchonidin  $C_{19}H_{22}N_2O$ .  
In Aether sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorat derbe, grosse, wasserhelle Krystalle. Sein Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalt ab.

Cinchonin  $C_{19}H_{22}N_2O$ .  
In Aether am schwersten löslich. Wird aus mässig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodat ist in Alkohol leicht löslich.

Die sauren Lösungen fluoresciren nicht und geben mit Ammoniak und Chlorwasser keine Grünfärbung. Die freien Basen krystallisiren wasserfrei.

Drehen die Polarisationsebene nach rechts; ihre Tartrate in Wasser verhältnissmässig leicht löslich.

Der Alkaloidgehalt der Rinden ist ein ausserordentlich schwankender, doch kann man im Allgemeinen sagen, dass die Zweigrinden am ärmsten, die Wurzelrinden am reichsten sind und die Stammrinden in der Mitte zwischen beiden stehen. Die durch den Mossingprocess gewonnenen erneuerten Rinden sind reicher als die ursprüngliche Rinde (1,25 Proc. Chinin gegen 2,46 Proc. bis 3,87 Proc.).

Denis und Marcinelle (1884) fanden bei javanischen Rinden:

		Chinin	Alkaloide
Wurzelrinden	Succirubra . . . .	1,0 Proc.	9,3 Proc.
"	Hasskarliana . . . .	1,5 "	6,0 "
"	Officinalis . . . .	3,9 "	9,2 "
"	Ledgeriana . . . .	4,9 "	7,7 "
Erneuerte Rinden	Succirubra . . . .	2,3 "	7,8 "
"	Officinalis . . . .	3,9 "	6,0 "
"	Ledgeriana . . . .	6,9 "	8,7 "
Rinde von Schösslingen	Ledgeriana . . . .	2,7 "	4,4 "
Stämme und Astrinden	Succirubra . . . .	1,2 "	8,3 "
"	Hasskarliana . . . .	0,9 "	3,3 "
"	Officinalis . . . .	2,7 "	5,0 "
"	Ledgeriana . . . .	5,2 "	6,8 "

Wie man sieht, ist die Succirubra-Rinde bei weitem nicht die gehaltreichste und wird besonders von der Ledgeriana, die bis zu 14 Proc. Chinin enthält, übertroffen. Der Chiningehalt der Rinde einer und derselben Art ist abhängig: 1. vom Substrate (Boden, Düngung), 2. Beschattung, 3. Seehöhe, 4. Klima, 5. der Regenmenge und Luftströmung, 6. dem Alter des Baumes, 7. den Theilen desselben, 8. dem Grade der Bastardirung, 9. dem Grade der event. Erneuerung der Rinde, 10. der Art der Trocknung. Dazu kommt, dass der Alkaloidgehalt durch langes Liegen, Feuchtigkeit und Schimmel leidet. Es wird demnach nicht Wunder nehmen, dass die Rinden ein und derselben Sendung erheblich in ihrem Gehalt schwanken können und dass erst die Analyse des Durchschnittes, wie oben erwähnt, den wahren Gehalt angiebt. — Der Sitz der Alkaloide in der Rinde ist der Inhalt der Parenchymzellen.



**Prüfung.** Dieselbe ist eine doppelte, eine pharmakognostische und chemische. Die erstere bezweckt festzustellen, dass es sich überhaupt um eine Chinarinde handelt, wenn schon die makroskopischen Merkmale, welche das Arzneibuch angiebt, im Wesentlichen nur auf die ausdrücklich angeführte *Cinchona succirubra* passen, und nach den Eingangsworten des Artikels eine Rinde, die der Beschreibung nicht genau entsprechen würde, nicht zu verwerfen wäre, sobald sie nur den übrigen Anforderungen genügt. Die weiteren Fingerzeige für die Ausführung der pharmakognostischen Prüfung findet man bei der Beschreibung der Rinden.

Die folgende, die Grahe'sche Chinaprobe, hat den Zweck festzustellen, dass die vorliegende Rinde eine gute Chinarinde ist.

Dieselbe beruht darauf, dass alle Chinarinden, welche Chinin, Cinchonidin oder deren Isomere enthalten, beim Erhitzen im Probirrohre karminrothe Dämpfe entwickeln. Dagegen liefern die Rinden, welche nicht Chinin, Cinchonidin oder deren Isomere enthalten, nur braungefärbte Dämpfe und schliesslich einen braunen Theer. Man giebt in einen trockenen Probircylinder 0,1 bis 0,3 g sehr kleiner Stückchen der Rinde, so dass sie auf dem Boden desselben sich ansammeln. Indem man dem Cylinder eine horizontale Lage giebt, erhitzt man den Boden, wo die Chinastückchen liegen, mittelst einer Weingeistflamme. In den sich entwickelnden Wasserdämpfen verdichtet sich ein karminrother Theer, welcher sich an die Wandung des Cylinders in Tröpfchenform anhängt. Ein gelbrother Theerbeschlag dicht über den Chinastückchen soll fehlen oder darf nur von sehr geringem Umfange sein. Die Stückchen selbst umgiebt ein dunkel braunrother Beschlag. Viele geringwerthigen Chinarinden geben übrigens ein gleiches Resultat.

Die zur Bestimmung des Gesamtgehalts an Alkaloiden vorgeschlagenen Methoden sind sehr zahlreich, sie beruhen darauf, dass entweder die Rinden mit Mineralsäuren extrahirt werden, die Auszüge mit starken Basen versetzt, dadurch die Alkaloide in Freiheit gesetzt und mit entsprechenden Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform u. s. w. gelöst werden (Säuremethoden z. B. von Hager 1869, 1877, Schacht 1871, de Vrij 1880), oder dass man die Rinden zuerst mit Kalk, Alkalihydrat zur Beseitigung der Gerbsäure, Chinasäure, Chinovasäure, Farbstoffe, ebenso zur Isolirung der Alkaloide behandelt und dann mit den erwähnten Extraktionsmitteln in Berührung bringt (Kalkmethoden z. B. von v. d. Burg 1866, Schneider 1870, Schacht 1871, de Vrij 1871, Flückiger 1881), oder dass man endlich ammoniakhaltige Lösungsmittel, Aether, Alkohol etc. in Anwendung bringt, welche die Alkaloide aufnehmen, aus welchen Lösungen nach Beseitigung der Lösungsmittel durch Verdampfen mittels Säuren die Alkaloide wieder aufgenommen und mit Alkali ausgefällt werden (Ammoniakmethoden z. B. Prollius 1881, de Vrij 1872, Keller 1893, van Ledden-Hulsebosch 1893).

Die vom Arzneibuch aufgenommene Methode ist eine Ammoniakmethode. Sie zerfällt in folgende Theile: 1) Extraktion der Alkaloide mit Ammoniakflüssigkeit, Weingeist und Aether und Decanthiren eines Theiles des Auszuges. 2) Entfernung der leicht flüchtigen Lösungsmittel durch Destillation, natürlich aus dem Wasserbade, unter Zusatz von Salzsäure, um die Alkaloide nach Entfernung des Alkohol und Aether als Salze in Lösung zu erhalten. 3) Filtration und Ausfällen der Alkaloide mit Kalilauge. (Um sich von der alkalischen Reaktion der Flüssigkeit zu überzeugen, ist zu empfehlen, ein mit Phenolphthaleinlösung getränktes Stück Filtrirpapier einzutauchen und nicht das Reagens einer herausgenommenen Probe hinzuzusetzen.) 4) Auswaschen und Trocknen des bei der vorigen Operation gewonnenen Niederschlages. Bis hierher dient die Prüfung dazu, den Alkaloidgehalt der Rinde zu ermitteln, insofern man den getrockneten Niederschlag, welcher die wasserfreien Alkaloide enthält, wägt. Zu diesem Zweck schrieb die Ph. Germ. II. vor, die Alkaloide soweit zu trocknen, dass sie sich aus dem Filter lösen lassen, die Trocknung in einem Schälchen zu

vollenden und dann zu wägen. Rationeller wird man verfahren, wenn man ein vorher gewogenes Filter benutzt und die Alkaloïde mit dem Filter trocknet und wägt, aber natürlich bei Feststellung des Resultates das Gewicht des Filters in Abzug bringt. Das Gewicht der Alkaloïde giebt, mit 10 multiplicirt, den Procentgehalt der Rinde an Alkaloïden. Die Forderung des Arzneibuches ist gegen die Ph. Germ. II., welche 3,5 Proc. Alkaloïde vorschrieb, mit 5 Proc. bedeutend gestiegen. War die erstere als eine mässige zu bezeichnen, so ist das jetzt nicht mehr der Fall und der Apotheker wird bisweilen Mühe haben, probehaltige Rinde zu beschaffen.

Die weiteren vom Arzneibuch angegebenen Proben haben den Zweck, die Anwesenheit von Chinin in der Rinde nachzuweisen. Der mit Chlorwasser und Ammoniakflüssigkeit entstehende schön grüne Körper ist Thalleiochin (es sei daran erinnert, dass Chinidin denselben auch bildet). s. S. 553.

Da es unter Umständen erwünscht sein kann, zur Kontrolle eine zweite Methode der Alkaloïdbestimmung zu benutzen, so geben wir nachstehend die Keller'sche Methode, die den Vorzug hat, dass sie sich in kurzer Zeit (3 Stunden) ausführen lässt:

12,0 g trockenes Rindenpulver werden in ein trockenes Arzneiglas von 250,0 g gegeben, dazu 120,0 g Aether und nach dem Umschütteln 10 ccm Liq. Amm. caust. und von Neuem recht kräftig durchgeschüttelt. Das Umschütteln wird während  $\frac{1}{2}$  Stunde öfter wiederholt, dann bei Calisaya 15 ccm, bei Succirubra 10 ccm Wasser zugeben und eine Minute kräftig geschüttelt. Dann giesst man 100,0 g der Flüssigkeit ab in ein Kölbchen, versetzt diese mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und 37 ccm Wasser, schüttelt kräftig durch und lässt absetzen. Nach Trennung beider Flüssigkeitsschichten giesst man den grössten Theil des Aethers ab, bringt das Uebrige in einen Scheidetrichter und lässt die wässerige Alkaloïdlösung abfließen. Kölbchen und Scheidetrichter werden mit 10 ccm Wasser nachgespült. — Die wässerige Alkaloïdlösung bringt man nun von Neuem in den Scheidetrichter und schüttelt mit 30,0 g Chloroform, 10,0 g Aether und 5 ccm Liq. Amm. caust. aus. Die Chloroformlösung lässt man abfließen und wiederholt das Ausschütteln mit 15,0 g Chloroform und 5,0 g Aether. Von den ev. filtrirten Lösungen destillirt man in einem gewogenen Kölbchen Chloroform und Aether ab und trocknet den Rückstand. Wenn derselbe (bei Succirubra) firnissartig ist und Chloroform zurückhält, so giebt man 3 bis 5 ccm Alkohol absol. zu und lässt diese wegkochen, worauf die Alkaloïde weiss krystallinisch sind. Man kann sie direkt wägen oder mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Salzsäure unter Benutzung von Haematoxylin als Indicator titrieren. Bei Calisaya entspricht 1 ccm Säure 0,0315 g Alkaloïd, bei Succirubra 0,0304 g. (Festschrift z. Erinnerung an die 50jährige Stiftungsfeier d. Schweiz. Apoth.-Ver. Zürich 1893.)

Zur quantitativen Bestimmung des Chinins verfährt man folgendermaassen: 0,5 g des nach obigen Methoden erhaltenen Alkaloidgemisches werden in einem Becherglase mit Hilfe von möglichst wenig verdünnter Essigsäure in 40 ccm Wasser bei gelinder Wärme gelöst, vom Ungelösten in ein tarirtes Becherglas abfiltrirt, das Filter gut nachgewaschen, das Filtrat genau mit verdünnter Natronlauge neutralisirt, von etwaigen Ausscheidungen abfiltrirt und mit 5 ccm einer bei 18° gesättigten Natriumoxalatlösung versetzt. Nachdem auf dem Wasserbade bis auf 10 g Rückstand eingedampft und eine sich etwa dabei ausscheidende schmierige Masse durch Zusatz von etwa 10 ccm Wasser und Umrühren wieder in Lösung gebracht ist, sammelt man nach mehrstündigem ruhigen Stehen das ausgeschiedene Chininoxalat auf einem Filter, wäscht mit gesättigter Chininoxalatlösung aus, trocknet und wägt, wenn man nicht eine Umkrystallisation vorzieht. Die Vorsicht gebietet, das Filter mit dem noch feuchten Niederschlag auch vor dem Trocknen zu wägen und für je 1 g Trocknungsverlust von der erhaltenen Menge trocknen Chininoxalats noch die Korrekturzahl 0,00069 g abzuziehen, da dieser Werth dem hinzugebrachten Oxalate entspricht. Jetzt findet man die Menge vorhanden gewesenen Chinins: 1 g Chininoxalat = 0,878 g Chinin.

Sehr einfach und zu empfehlen ist die von der Pharmakopoe-Kommission des deutschen Apotheker-Vereins vorgeschlagene Methode, wonach man die nach Vorschrift des Arzneibuches gewonnenen Alkaloïde mit 15 ccm Aether portionsweise übergiesst,

wobei nicht mehr als die Hälfte ungelöst zurückbleiben darf. Der Aether enthält dann Chinin und Chinidin gelöst.

Eine Untersuchung der gekauften Chinarinde ist unter allen Umständen vorzunehmen und ganz besonders bei Ankauf von gepulverter Rinde, die man nur aus sicherster Quelle beziehen sollte, wenn man nicht lieber das Pulvern selbst vornimmt. Von französischen Pharmaceuten ist eine Vermengung des Pulvers der rothen Chinarinde mit Sandelholz beobachtet worden. Ein solches Pulver würde, mit Aether geschüttelt, diesen orange gelb färben.

**Anwendung.** Als Fiebermittel ist die Chinarinde gegen die aus ihr dargestellten Alkaloide zurückgetreten. Doch wird sie als stärkendes Mittel in Form von Abkochungen unter Säurezusatz häufig verordnet. Aeusserlich dient sie zu Einstreupulvern, Zahnpulvern, Einspritzungen etc. Neben der Wirkung des Chinins und der anderen Alkaloide ist der Einfluss der tonisirenden Bestandtheile, Chinagerbsäure etc. wichtig.

Der Verkauf von Chinarinde zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Cortex Cinnamomi.

Chinesischer Zimmt. Zimstkassie. Caneel. Cortex Cinnamomi Cassiae. Cortex Cassiae Cinnamomeae. Cortex Cinnamomi chinensis. Cassia lignea der Drogisten. Canelle de Chine. Cassia bark.

Die Rinde in Südchina kultivirter Stämme des *Cinnamomum Cassia* (*C. aromaticum*). Röhren oder Halbröhren von ungefähr  $\frac{1}{2}$  m Länge,  $\frac{1}{2}$  bis 3 cm Durchmesser und 1 bis 3 mm Dicke, innen braun. Entweder sind die Röhren von bräunlichgrauem, wenig rissigem Korke bedeckt oder beinahe ganz davon entblösst, daher alsdann durchschnittlich nur ungefähr 1 mm dick und von hellbrauner, längsaderiger Oberfläche.

Zimmt muss das ihm eigene Aroma in hohem Grade, ohne schleimigen oder herben Beigeschmack darbieten.

**Geschichtliches.** Die ältesten Nachrichten über den Zimmt stammen aus Aegypten, wo 2000 v. Chr. von einer Droge Khisitholz die Rede ist, die aus dem Lande Punt (Ostspitze von Afrika) geholt wurde. Aus Khisit wurde dann griech.: Gizi, hebr. Keziah und daraus wieder griech.: Kasia. Damit für identisch wird das chinesische Keisch gehalten. — Die Griechen unterschieden zwei Sorten, von denen Kasia mit unserer Cort. Cinnamomi übereinstimmen soll, während die zweite Sorte Kinna-mômon wohl von anderen gewürzhaften Rinden aus China gebildet wird. Die arabischen Schriftsteller kennen China als Heimath des Zimmt. Zimmt von Ceylon wird zuerst 1440 von Nicolo Conti erwähnt. — Man glaubte ursprünglich, dass der Zimmt in Sümpfen wachse und nannte ihn daher ein Rohr = canna = Caneel.

Neben der uns geläufigen Form der Droge in Gestalt der abgeschälten Rinde kamen auch die ganzen Zweige in den Handel, die man als Xylocasia, Casia lignea von der Casia fistula, fistularis, der abgeschälten Rinde unterschied. Im 13. Jahrhundert wurden die Hülsen der Cassia fistula L. bekannt, die man ebenso nannte und von denen man nun den Zimmt als Cassia vera unterschied. — Zimmtöl wurde schon vor 1544 von Valerius Cordus dargestellt, der auch wusste, dass es schwerer sei als Wasser. 1670 beobachtete Ludovici die Bildung von Krystallen im Zimmtöl. (Schumann, Kritische Untersuchungen über die Zimmtländer, Ergänzungsheft 73 zu Petermann's geogr. Mitth. 1883. — Flückiger, Pharmakognosie.)

**Abstammung.** Die Gattung *Cinnamomum* (Familie der Lauraceae, Abth. der Persoideae-Cinnamomeae) umfasst immergrüne, aromatische Sträucher und Bäume des tropischen und subtropischen Asiens. Die lederigen Blätter sind gegen- oder wechselständig, handförmig 3 oder 5 nervig. Der Rand wird



von einem Nerven durchzogen. Die kleinen, weissen oder gelben Blüten bilden end- und achselständige Rispen. Perigonblätter 3 + 3, nur am Grunde wenig trichterförmig verwachsen. 4 Staubblattquirle (2 mit introrsen, einer mit extrorsen Antheren; einer mit Antherenrudimenten, der dritte führt gestielte oder sitzende Drüsen an kurzen Fäden). Die fruchtbaren Antheren sind zweietagig-vierfächerig, vierklappig. Fruchtknoten mit einer hängend-anatropen Samenknope. Frucht eine Beere mit dünnem Perikarp.

*Cinnamomum zeylanicum* Breyn. Heimisch in Ceylon, in fast allen Tropen als Strauch kultiviert. Die Zweige cylindrisch, oberwärts stumpf-vierkantig und mit decussirten Paaren kurzgestielter Blätter besetzt. Die Blätter stumpf oder kurz zugespitzt, stark lederig, 3—7 nervig, in der Jugend roth, später oberseits dunkel- oder gelblichgrün, unterseits graugrün. Blüten weiss, ihr Perigon aussen seidenhaarig. Liefert in zahlreichen Varietäten den Ceylon-Zimmt.

Die Varietät *Cinnamomum ceylanicum* s. *Cassia* Nees liefert die als *Cassia lignea*, Holzzimmt, Holzkassie und Malabarzimmt bekannte Droge.

*Cinnamomum Cassia* Blume (*Cinnamomum aromaticum* Chr. Nees.). Ansehnlicher Strauch mit zusammengedrückt vierkantigen Zweigen, die nebst den Blattstielen und Blütenstandszweigen grau- oder gelblich-weichhaarig sind. Die unterwärts an den Zweigen wechselständigen, oberwärts gegenständigen Blätter hängen an 8—16 mm langen, oberseits flachen oder ganz schwach konvexen Blattstielen herab. Blätter bis handlang, oberseits glänzend grün und vertieft netzaderig, unterseits bläulich grün und kurz weichhaarig. Blüten klein, gelblichweiss, seidenhaarig, mit eiförmigen Perigonzipfeln, nach deren Abfall die Perigonbasis eine halbkugelig-kegelförmige, sechskerbige Fruchthülle bildet. Heimisch im südlichen China und Cochinchina, kultiviert in der chinesischen Provinz Kwangsi um Taiwu und in der Provinz Kwangtung um Loting und Lukpo zwischen dem 22. und 23. Breitengrade, ferner auf Java, Sumatra, Ceylon und Malabar. Dieser Baum liefert den chinesischen, officinellen Zimmt.

Ausser diesen beiden Arten kommen gegenwärtig als Lieferanten von Zimmt in Betracht hauptsächlich *Cinnamomum Burmanni* Bl. und *Cinnamomum Tamala* Nees et Eberm., deren Rinden unter chinesischem Zimmt vorkommen, und in zweiter Linie *Cinnamomum obtusifolium* Nees, *C. iners* Reinw., *C. pauciflorum* Nees.

Die Abstammung des echten chinesischen Zimmt von *C. Cassia* Bl. ist erst 1882 durch die Untersuchungen Ford's, der die zimmtliefernden Gegenden Chinas besuchte, festgestellt worden. — Man lässt in China die Bäume sechs Jahre alt werden, schält dann vom März bis Mai die Rinde ab, indem man die etwa 2 cm dicken Zweige bis wenige Zoll von der Basis abschneidet. Dann befreit man sie von den kleinen Zweigen und Blättern, macht mit einem Messer 2 Längsschnitte und in einer Entfernung von 45 bis 50 cm Querschnitte und löst die Rinde mit einem Hornmesser ab. Dann legt man die noch feuchten Rindenstücke mit der konkaven Seite nach unten hin, entfernt die äusseren Partien, lässt dann 24 Stunden trocknen und bindet sie in Bündel von 50 cm Durchmesser zusammen. Nach einer solchen Ernte lässt man dem Baum eine Reihe von Jahren Ruhe. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, ist es nicht die Rinde des Stammes, wie das Arzneibuch angiebt, sondern die der Zweige, welche die Droge liefert.

Der Hauptstapelplatz in China ist Taiwu, der Ausfuhrehafen Canton, in den deutschen Handel gelangt er hauptsächlich über Hamburg und zwar in mit Rohrmatten bedeckten sog. Gontjes, deren jede eine Anzahl von  $\frac{1}{2}$  kg schweren, mit Bast verschnürten Bündeln enthält, oder in Kisten.

**Handelsorten.** 1. Chinesischer Zimmt (s. unten). 2. Ceylon-Zimmt (*Cort. Cinnamomi zeylanici*, *Cinnamomum acutum*) von *C. zeylanicum* Breyn. (s. oben). Die geschätzteste Sorte. Besteht aus der Rinde dünner Zweige, die, einzeln bis zu 0,7 mm dick, zu Doppelpöhrn zusammengerollt und diese 6—10

in einander gesteckt sind. Leicht zerbrechlich. Die Aussenfläche ist blass gelbbraun, eben, glanzlos, mit zarten, helleren Längsstreifen geadert. Die Innenfläche dunkler, flachwarzig. Querbruch etwas faserig und splitterig.

3. Ausser Java und Ceylon liefern auch andere Theile von Vorder- und Hinterindien Zimmt, der aber pharmaceutisch ohne Interesse ist. Wir nennen: Sumatra von *Cinnamomum Burmanni* Bl.; Timor ebenfalls von *C. Burmanni* Bl.; der nordöstliche Theil von Britisch Indien liefert Zimmt von *C. Tamala* Nees et Eberm., *C. pauciflorum* Nees und vielleicht auch *C. obtusifolium* Nees; die französischen Kolonien in Vorderindien liefern Rinden von *C. iners* Reinw.

4. Ferner kommt von Réunion eine wenig aromatische Waare von *C. zeylanicum*.

5. Japan kultivirt *C. zeylanicum* und *C. Loureirii*.

6. Von noch geringerer Bedeutung wie die vorgenannten sind die Sorten von Westindien, Französisch Guyana und Brasilien.

7. Die früher als Malabar- oder Holzzimmt bezeichnete Rinde von *C. zeylanicum* var. *Cassia* fehlt jetzt im Handel.

8. Culilawanrinde (bitterer Zimmt, Cort. caryophylloides ruber) ursprünglich von Cinnamomum Culilawan Bl bildet ziemlich flache Stücke bis zu 7 mm Durchmesser. Erinnert im Geruch und Geschmack an Zimmt und Gewürznelken. Unter demselben Namen kommen auch die nach Muskatnuss, resp. nach Sassafras riechenden Rinden von *C. Sintoc* Blume u. A. vor.

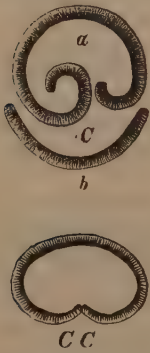


Fig. 118. Querdurchschnittsfläche von Zimmtkassienröhren: a einer Röhre, b eines rinnenförmigen Stückes (Halbröhre der Ph.).

Hinsichtlich der **Nomenklatur** der Zimmtsarten ist noch folgendes zu bemerken: Es besteht eine sehr grosse Unbestimmtheit in der Anwendung der Bezeichnungen *Cassia vera* und *lignea*. Mit *Cassia vera* bezeichnete man ursprünglich im Mittelalter den chinesischen Zimmt zum Unterschiede von den Hülsen der *Cassia fistula* L. Diesen Namen führt der chinesische Zimmt im Drogenhandel hier und da, z. B. in Amsterdam und Rotterdam auch jetzt noch, ausserdem aber wird auch der oben unter 7. beschriebene Malabar-Zimmt, der den Anforderungen des Arzneibuches nicht entspricht und nur als Gewürz zu verwenden ist, so bezeichnet. — Mit *Cassia lignea* bezeichnete man ursprünglich die in den Handel gelangenden ungeschälten Zimmtzweige, jetzt heisst ebenfalls sowohl der chinesische Zimmt in England und Hamburg so, wie auch der Malabar-Zimmt. Diese Unsicherheit in der Nomenklatur muss den Apotheker veranlassen, beim Einkaufen von Zimmt bei Beurtheilung der Bezeichnungen der Drogistenlisten vorsichtig zu sein.

**Beschreibung des chinesischen Zimmts.** Der Zimmt bildet meist einfache, einseitig gerollte Röhren oder Halbröhren die etwa 50 cm lang sind und 0,5—3,0 cm im Durchmesser haben. Sie sind 1—3 mm dick, je nachdem Kork und Mittelrinde mehr oder weniger entfernt sind. Das Arzneibuch lässt

eine Waare, die noch mit dem Kork bedeckt ist, ausdrücklich zu, da die Entfernung desselben in China ziemlich nachlässig betrieben wird. (Es ist auch daran zu erinnern, dass seit 1870 ein ganz vorzüglicher chinesischer Zimmt [*China Cinnamon*] auf den Londoner Markt kommt, der völlig ungeschält ist und nach Pfister ebenfalls von *C. Cassia* stammt.) Der Kork ist mehr grau, wie bräunlich grau, und wenig rissig. Da, wo dieser und die Mittelrinde entfernt ist, hat der Bast eine rothbraune (zimmtbraune) Farbe und ist längsgestreift. Die Innenfläche ist dunkler gefärbt, matt und eben. Der Bruch ist korkartig eben, selten nach innen wenig splitterig. Geruch und Geschmack charakteristisch gewürzhaft, der letztere zugleich etwas adstringirend und schleimig. Das Arzneibuch verwirft Sorten, deren Geschmack die letzteren beiden Eigenschaften besitzt, indessen wird es kaum einen chinesischen Zimmt geben, der einer feinen Zunge nicht so erscheint. Nach Pfister kommen als chinesischer Zimmt ausser *C. Cassia* in den Handel: rothbraune, harte, geschabte Röhren von horniger Konsistenz

von *C. Burmanni* Bl. und dicke geschälte Röhren von gelbrother Farbe von *C. Tamala* Nees et Eberm. oder einer nahe verwandten Art.

Auf dem Querschnitt erscheint die Rinde, wenn sie mit Kork bedeckt ist, durch eine helle Zone in einen äusseren und einen inneren, häufig breiteren Theil getrennt.

Der erstere besteht aus dem primären Rindenparenchym, bedeckt von geschichtetem Kork (Fig. 114). Der Kork besteht aus mässig abgeflachten, von der Fläche gesehen ziemlich regelmässig polyëdrischen Zellen und auf der Innenseite verdickten, von dunkel rothbrauner Masse erfüllten Zellen. Die Zellen des Parenchym sind etwas dickwandig, wenig tangential gestreckt und wechseln mit kleinen Steinzellengruppen ab. Die Steinzellen sind nur schwach verdickt, häufig auf der Innenseite am stärksten. Ein Steinzellenring, die eben erwähnte helle Zone, trennt die genannten Gewebe vom Bast. Der Ring besteht aus Steinzellen und Gruppen von Bastfasern und ist häufig nicht ganz geschlossen. Diese primären Bastfasern sind deutlicher geschichtet, als die des Bastes. Oft ist der Steinzellenring nicht geschlossen, sondern lässt Lücken, die aus



Fig. 114. Querschnitt durch chinesischen Zimmt. 160mal vergr.

K Steinkork, pr Aussenrinde mit Steinzellen, st unterbrochener Sklerenchymring mit dem primären Faserbündel pb, b Bastfasern, sch Schleimzellen, s Siebröhrenstränge, m Markstrahlen (nach Moeller).

unverdickten Parenchymzellen bestehen, zwischen sich. Seine Steinzellen sind im Durchschnitt stärker verdickt, als die der primären Rinde. — Der Bast zeigt: 1. die Markstrahlen. Ihre Zellen sind unverdickt, etwas radial gestreckt. Sie sind höchstens dreireihig; ihre Zellen enthalten, wie in geringerem Maasse auch das Parenchym, nadel-förmige Oxalatkrystalle. 2. Das Bastparenchym, dessen Zellen kleiner und dünnwandiger als die der primären Rinde sind. Sie sind in der Richtung der Axe gestreckt und, wo sie grössere Gruppen bilden, radial gereiht. Im Parenchym sind regellos einzeln oder in kleinen Gruppen zerstreut 3. die Bastfasern. Sie sind etwas kürzer als die erwähnten primären Fasern, etwa 0,6 mm lang, spindelförmig, meist stumpfspitzig, auf dem Querschnitt breit gerundet rechteckig, von sehr engem Lumen, ohne Poren. 4. Die Siebröhren. Sie kommen meist in tangential gestreckten Bündeln vor. Man erkennt sie



leicht an den weichen, geschlängelten, meist zusammengefallenen Membranen. Im Längsschnitt sieht man, dass die Siebplatten kallös verdickt sind. 5. Schleinzellen mit geschichtetem Inhalt. Sie sind von ansehnlicher Grösse, aber gering an Zahl. 6. Oelzellen, ursprünglich der Sitz des ätherischen Oeles, von wo es in der trocknen Droge sich in das ganze Gewebe der Rinde verbreitet hat. Die Zellen des Parenchym sind mit Stärke erfüllt, deren Körner meist zusammengesetzt sind, die Theilkörnchen zeigen einen deutlichen Kern; sie sind meist  $0,008$ , selten  $0,020 \mu$  und darüber gross. Ausserdem lässt sich Gerbsäure nachweisen. (Vgl. Pfister, Zur Kenntniss der Zimmrinden. Forschungsber. über Lebensm. und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie I. Jahrg. Heft 1 u. 2. Tschirch-Oesterle, Anat. Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde.)

**Bestandtheile.** Der Zimmt enthält nach Koenig: 10,40 Proc. Wasser, 3,04 Proc. Stickstoffsubstanz, 2,21 Proc. aetherisches Oel, 2,27 Proc. Fett, 60,70 Proc. stickstofffreie Extraktstoffe, 18,59 Proc. Rohfaser, 2,79 Proc. Asche. — Die Ausbeute an ätherischem Oel beträgt nach Schimmel & Co. 1,2 Proc. Ueber die Menge der Asche sind die Angaben sehr verschieden, sie schwanken von 1 bis 7 Proc. Auffallend ist der grosse Mangangehalt der Asche, derselbe beträgt nach Hehner (1880) 5,11 Proc. Manganoxyduloxyd. Ueber das ätherische Oel: s. *Ol. Cinnamomi*.

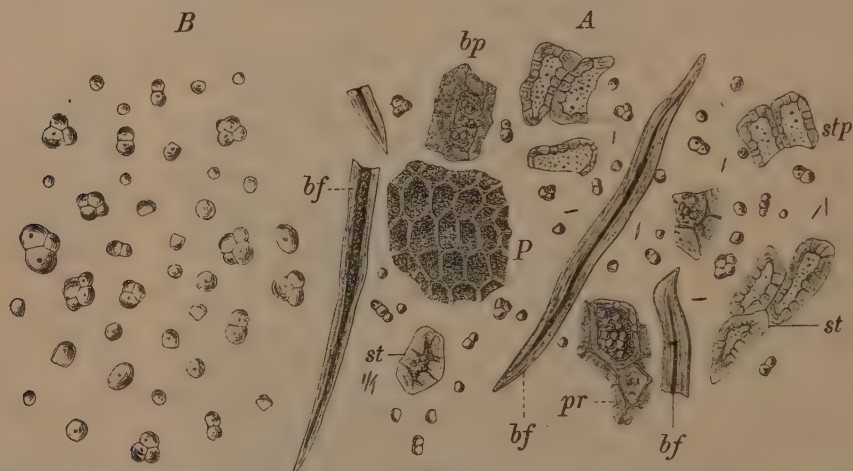


Fig. 115. A Bestandtheile des Zimmpulvers, bf Bastfasern, st Steinzellen des Ringes, stp Steinzellen der Aussenrinde, pr Parenchym der Aussenrinde, bp Bastparenchym, P Steinkork in der Flächenansicht, 160mal vergr. B Stärkekörner, 160mal vergrössert. (Nach Moeller.)

**Prüfung.** Das Arzneibuch giebt keine besonderen Prüfungsmethoden an, da die Erkennung eines guten Zimmts im unzerkleinerten Zustand leicht ist. Gepulvert ist er Verfälschungen sehr allgemein ausgesetzt, ja man kann wohl sagen, dass im Handel ein Zimmpulver zu Genusszwecken ganz rein kaum vorkommt. Der Apotheker wird daher seinen Zimmt selbst pulvern oder das Pulver nur aus den sichersten Quellen beziehen. Die Nachweisung der Verfälschung eines solchen Pulvers ist oft ausserordentlich schwer, und unmöglich, wenn das Pulver mit solchem von minderwerthigen Zimmt vermenget ist. Oft wird der Zimmt mit solchem gemengt, dem ein Theil seines Oeles durch Destillation mit Wasser entzogen ist. In solchem Falle sind die Stärkekörnchen verkleistert. Für den Zimmt sind die Stärkekörnchen, die Bastfasern, die einseitig verdickten Steinzellen und die kleinen Nadeln von Kalkoxalat, die aber nur bei sorgfältigem Suchen aufgefunden werden, charakteristisch. (Fig. 115.)

Da es vorkommt, dass der Apotheker in die Lage versetzt wird, ein sachverständiges Urtheil über die Beschaffenheit eines Zimmpulvers abzugeben, so sind einige

Bemerkungen über die **Verfälschungen des Zimmpulvers und ihre Nachweisung** nicht überflüssig. Die früher so häufig vorkommenden Verfälschungen mit allen möglichen Drogen, Cigarrenkistenholz, Mandelkleie, Oelkuchen, gepulverter Backwaare, Stärkemehl etc., worüber die 1. Auflage des Kommentars Auskunft gab, scheinen fast ganz zu verschwinden, da im Handel gegenwärtig so reichlich minderwerthige und billige Zimmtsor ten vorhanden sind, dass man dieselben an Stelle der echten Rinde vermahlt und nicht mehr zu den genannten, so leicht nachweisbaren Surrogaten greift. Der Nachweis dieser fremden Zimmtsor ten ist sehr schwierig, oft genug unmöglich. Pfister empfiehlt, für die vier wichtigsten Arten auf folgende Merkmale zu achten, deren Auf findung aber nicht geringe Aufmerksamkeit und mikroskopische Schulung verlangt:

a) Oxalat in Nadeln, sehr selten Tafeln.

1. Bastfasern und Steinzellen herrschen vor, wenig Stärke, Exkretzellen 50—60  $\mu$  Durchmesser, Holzbestandtheile, Kork: *Chips* und *C. Zeylanicum*.

2. Bastfasern und Steinzellen treten gegen stärkereiches Parenchym zurück, Exkretzellen 60—100  $\mu$  Durchmesser: *C. Cassia*.

b) Oxalat in Tafeln, spärliche Nadeln.

1. Keine Porenzellen (mit diesem Ausdruck werden Zellen des Parenchyms bezeichnet, die übereinanderstehend, schwach verdickt sind und grosse einfache Poren haben): *C. Burmanni*.

2. Porenzellen: *C. Tamala*.

Eine Unterschiebung des Ceylonzimmts für chinesischen Zimmt ist wohl nicht anzunehmen, da der erstere viel theurer ist und auch gepulvert im Handel selten vorkommt. Im reinen Zustande würde er schon durch den abweichenden Geruch und Geschmack sofort zu erkennen sein. Dagegen werden die oben erwähnten beim Abschaben des Ceylonzimmts gewonnenen Chips gemahlen und minderwerthigem Zimmpulver, um dem Aroma aufzuhelfen, beigemengt.

**Aufbewahrung und Dispensation.** Der Zimmt des Handels ist gewöhnlich so trocken, dass er sich leicht in ein Pulver verwandeln lässt. Sollte ein Austrocknen doch nöthig sein, so hat das nur kurze Zeit an einem mässig warmen, trockenen Orte zu geschehen, da der Zimmt leicht sein ätherisches Oel verliert. Da er nie unzerkleinert dispensirt wird, ist es räthlich, ihn in Form feiner Species in Glassgefässen vorrätzig zu halten.

**Anwendung.** Der Zimmt ist ein gewürzhaftes Stomachicum und Carminativum. Man benutzt ihn selten in Substanz in Theegemischen oder als Infusum, häufiger in Form einer Tinktur und eines Saftes. Daneben findet er als angenehmes Geschmackskorrigens vielfach Verwendung.

## Cortex Citri Fructus.

Citronenschale. Limonenschale. Cortex Limonis. Ecorce ou zeste de citron ou de limon. Lemon peel.

Die Schale der ausgewachsenen Früchte von *Citrus Limonum*, in Spiralbändern abgeschält und getrocknet. Unter der höckerig grubigen, bräunlichgelben Oberfläche liegen sehr zahlreiche Oelräume und ein weisses Gewebe von geringer Mächtigkeit. Citronenschalen sind aromatisch und bitterlich.

**Geschichtliches.** Die Urheimath des Limonenbaumes scheint im südlichen Himalaya (Sikkim und Kumaon) gewesen zu sein. Für seine Verbreitung haben ebenso wie bei dem Pomeranzenbaume (vgl. *Cort. Aurantii fructus*) Araber und Kreuzfahrer gesorgt. — Die älteste Bezeichnung für die Frucht, die Limonen, ist im Sanskrit Nimbuka, woraus das arabische Limun und daraus die europäischen Namen entstanden sind. Valerius Cordus (16. Jahrhundert) verordnete die Frucht.

Die Citrone (s. bei Abstammung) ist viel länger im Abendlande bekannt als die Pomeranze, sie wurde bereits von den Römern kultivirt.

**Abstammung.** Die Limone oder Citrone des Handels stammt von *Citrus Limonum* Risso (*Citrus medica* var.  $\beta$ . L.), wahrscheinlich einer Form des echten Citronenbaumes (*Citrus medica* Risso. *Citrus medica* var.  $\alpha$ . L.).

Es sind also beide Früchte auseinanderzuhalten; von der Limone stammt die zu beschreibende Droge, wogegen die „echte Citrone“ über 1 Kilo schwer wird und eine sehr dicke Schale besitzt, die man mit Zucker zu dem bekannten „Citronat“ einkocht.

Der Citronenbaum ist der „Cédraier“ der Franzosen, wogegen sie den Limonenbaum als „Limonier“ oder „Citronnier“ bezeichnen.

**Beschreibung.** Die Limone ist hellgelb, eiförmig, meist am Scheitel, seltener auch am Grunde mit einem zitzenförmigen Fortsatz versehen. Die unebene zähe Schale ist dünn, das fest daran haftende, saftige Fruchtfleisch von saurem Geschmack und einem Geruch, der von demjenigen der Schale abweicht. Auf dem Querschnitt zeigt die Frucht 10 bis 12 Fächer mit je 2 bis 3 Samen.

Zum pharmaceutischen Gebrauch gelangt die in 2 mm dicken Spiralbändern abgeschälte Schale. Auf ihrer auch nach dem Trocknen runzeligen, braungelben Oberfläche treten die Oelräume stärker hervor und sind auch auf der Unterseite bemerkbar. Beim Einweichen in Wasser schwillt sie auf das Doppelte auf. — Es kommt auch eine Sorte im Handel vor, die nicht in Spiralbändern abgeschält, sondern nach Art der Pomeranzenschalen abgetrennt ist. Es würde diese Sorte dem Wortlaut des Arzneibuches nicht entsprechen.

**Bestandtheile.** Der wichtigste Bestandtheil ist das ätherische Oel, *Ol. Citri* (s. dort). Ausserdem enthalten sie etwas Hesperidin und Gerbstoff. Die Asche beträgt 3,55 Proc.

**Aufbewahrung.** Man bewahrt die Citronenschalen am besten in feiner Speciesform in gut verschlossenen Gefässen und nicht über zwei Jahre auf. Wo sie im Handverkauf vorkommen, werden immer die unzerkleinerten Bänder verlangt.

**Anwendung.** Hier und da als Geschmackskorrigens. Da der „Nachtrag zum Arzneibuch“ bei *Liq. Kal. arsenicosi* an Stelle des Spirit. Meliss. comp., zu dessen Ingredientien die Citronenschalen gehörten, *Spir. Lavandulae* verwenden lässt, so kann von einer wirklich pharmaceutischen Verwendung der Droge wohl kaum noch die Rede sein.

## Cortex Condurango.

Condurangorinde. Condurango. Ecorce de Condurango. Condurango bark.

Die muthmaasslich von *Gonolobus Condurango* gelieferte Rinde, welche ungefähr 1 dm lange und 1 bis 7 mm dicke verbogene Röhren oder rinnenförmige Stücke darstellt. Ihre bräunliche oder braungraue Oberfläche ist längsrunzelig und höckerig, die Innenfläche hellgrau, derb längsstreifig. Der Querschnitt zeigt unter dem dünnen, braunen Korke ein gleichmässiges, weissliches, schlängelig-strahliges Gewebe mit grossen, braunen Steinzellen und reichlichen Mengen Stärkemehl. Die Rinde ist leicht schneidbar; aus ihrem körnigen Bruche ragen vereinzelte Fasern



hervor. Der Geruch der Rinde ist eigenthümlich, schwach aromatisch, der Geschmack bitterlich, schwach kratzend.

Der kalt bereitete, klare, wässerige Auszug (1 = 5) der Rinde trübt sich stark beim Erhitzen und wird beim Erkalten wieder klar.

**Geschichtliches.** Mit dem Namen Condurango oder Cundurango (*angu* in der Quichuesprache eine „Schlingpflanze“) bezeichnet die Volksmedizin in der nördlichen Hälfte Südamerikas verschiedene Pflanzen, die gegen Schlangenbiss, sowie gegen krebsartige und syphilitische Krankheiten im Gebrauch sind. — Condurango ist seit 1870 oder 1871 durch die Aerzte Caesares und Eguiguren in Loja und Antisell in Washington bekannt geworden, wo es zuerst als Radikalmittel gegen Krebs angewiesen wurde. Da es sich zeigte, dass das Mittel diese Wirkung nicht besass, oder wenigstens lange nicht in dem Maasse besass, wie die Reklame behauptet hatte, so kam die Droge bald in Misskredit. Dazu kam, dass Anfangs verschiedene Drogen, die in Amerika Condurango heissen, die aber theilweise sich wirkungslos zeigten, theilweise sehr heftige anderweitige, nicht beabsichtigte Wirkungen hatten, in den Handel kamen. Allmählich lernte man die beste Condurangorinde kennen, die sich dann in den Arzneischatz einbürgerte. — Um die Erkennung des chemisch wirksamen Theiles hat sich Vulpinus verdient gemacht.

**Handelssorten.** Die Kenntniss der verschiedenen Sorten liegt noch ziemlich im Argen, zumal noch hin und wieder neue Sorten auftauchen. Einigermassen präcisirt sind die folgenden:

1) Condurango von Ecuador, die officinelle Droge, wahrscheinlich von *Gonolobus Cundurango-Triana*.

2) Condurango von Neu-Granada, nach Triana von *Macrosepis Trianae Decaisne* (Asclepiadaceae—Cynancheae) stammend.

3) Condurango aus Huancabamba oder Condurango blanco, heimisch in den westlichen Cordilleren von Ecuador, von *Marsdenia Condurangu Reichenbach* (Asclepiadaceae—Marsdenieae) stammend. Dicht behaarte Stengel von der Grösse eines Taubenkieses. Die Pflanze heisst auch *Bejuco de perro* (bejúco, span. Liane, perro Hund) und *Mataperro* (matár tödten, weil man mit dem Aufguss derselben Hunde tödtet). Die beiden spanischen Namen, besonders der letzte, werden auch der officinellen Droge beigelegt.

4) Condurango von Guayaquil von unbekannter Abstammung. Holzige Zweige, die mit Rinde bedeckt sind, welche letztere in ihrem Bau der officinellen Droge sehr ähnlich ist, also ihr auch botanisch wahrscheinlich sehr nahe steht.

5) Condurango von Mexico, 1. Sorte, besteht aus kurzgeschnittenen Stücken aufgespaltenen, dünner Stengel, die sehr zusammengetrocknet sind und in der Mittelrinde grosse Raphidenzellen zeigen.

6) Condurango von Mexico, 2. Sorte, bis 40 cm lange Stücke eines Rhizoms, mit sehr starker Korkbildung, angenehm nach Raute riechend. Von einer *Aristolochia* abstammend. (Für 1, 2, 3 Flückiger, Pharmacognosie; 4, 5, 6 Chemikerzeitung 1887.)

7) Als Cundurango werden auch die Blätter und Stengel von *Micania Guaco* Humb. (Compositae), die sonst *Guaco* heissen, bezeichnet.

Mit dem Namen Guaco werden in Mittel- und dem nördlichen Südamerika ebenfalls verschiedene Pflanzen bezeichnet, die als Gegengift und Heilmittel gegen Krebs dienen. Dahin gehören ausser *Mikania*- besonders *Aristolochia*-Arten, und es ist interessant, dass Guaco und Condurango (cf. No. 6 und 7) sich bis zu einem gewissen Grade decken.

**Abstammung und Beschreibung der officinellen Droge.** *Gonolobus Condurango Triana* (Asclepiadaceae—Gonolobeae), eine an Baumstämmen emporklimmende Liane, deren biegsamer Stamm bis zu 10 cm Durchmesser erreicht. Die herzförmigen, ganzrandigen Blätter sind oft 15 cm lang und 12 cm

breit. Blüten, Früchte und Samen zeigen die in der Familie der Asclepiadeen gewöhnlichen Formen. Aus der lebenden Rinde tritt bei Verwundungen reichlich Milchsaft aus. Die Eingeborenen unterscheiden eine gelbe und weisse Sorte. Heimisch im Grenzgebiete zwischen Ecuador und Peru an den Westabhängen der Cordilleren.

Da eine Abbildung von *Gonolobus Condurango* nicht zu beschaffen gewesen ist, so geben wir obenstehend eine solche des nahe verwandten *G. viridiflorus* Roem. et Sch., der in seiner Heimath ebenfalls als Heilmittel und zur Bereitung von Pfeilgift dient (Fig. 116).

Wie aus dem Texte des Arzneibuchs hervorgeht, ist die Ableitung der Droge noch nicht als völlig sichergestellt zu betrachten.



Fig. 116. *Gonolobus viridiflorus* R. et Sch. (nach Koehler).

Die Condurangorinde bildet meist bis 10, aber auch bis 15 cm lange, röhren- oder rinnenförmige Stücke, die bis 7 mm, meist 3 bis 4 mm dick sind. Sie sind häufig etwas verbogen. Die Aussenseite zeigt einen dünnen, graubraunen Kork; wo derselbe abgesprungen ist, kommt eine hellere, graugelbe Farbe zum Vorschein. Oft ist die Aussenseite mit weisslichen Fleckchen bedeckt. Die Innenseite ist schmutzig gelbgrau, längsstreifig. Bricht man eine Rinde durch, so ragen aus der ebenen Fläche in der äusseren Hälfte der Rinde einzelne lange Fasern hervor. — Den Querschnitt studirt man an einem Stück, das man eine Zeit lang in Wasser eingeweicht hat. Man erkennt dann unter der Lupe, dass die Farbe von aussen nach innen heller wird. Im ersten äussersten Viertel des Querschnitts sieht man kleine dunklere Punkte, die Faserbündel, die auf dem Querbruch herausragen, sie bilden meist eine einfache Reihe. Un-

gefähr in der Mitte des Querschnitts erkennt man eine Zone dunkelgelber Punkte. Die innere Hälfte erscheint fein gestreift. Schon dieses Lupenbild ist sehr charakteristisch. Die frische Rinde soll aromatisch und bitter schmecken, was an der trockenen Droge wenig hervortritt; der Geruch ist ganz schwach pfefferartig.

Betrachtet man einen Querschnitt, den man passend einige Zeit hat in konzentrierter Chloralhydratlösung liegen lassen, um ihn aufzuhellen, so wird folgender Bau der Rinde deutlich (Fig. 117). Das Periderm, welches aus einer subepidermalen Schicht hervorgeht, besteht aus etwa 15 Lagen zartwandiger, braungefärbter Korkzellen. Darunter liegt, besonders deutlich bei jüngeren Rinden, ein Collenchym, dessen Zellen Einzel- und Zwillingskrystalle von Kalkoxalat und oft noch Chlorophyll führen. Die Mittelrinde hat grosse Oxalatdrusen und derbwandige, sehr lange Milchsaftschläuche. In dieser Schicht liegen Gruppen stark verdickter primärer Bastfasern, die der sekundären Rinde, dem Baste, völlig fehlen. Weiter nach innen, an der Grenze des Bastes, liegen Gruppen grosser, stark verdickter, fein geschichteter, poröser Steinzellen (die oben erwähnten, mit der Lupe sichtbaren, gelben Punkte), die sich auch zuweilen im Bast selbst finden. Der letztere besteht aus sehr schmalen Bast- und ein- bis zweireihigen Markstrahlen. Die Baststrahlen haben wie die Mittelrinde Milchsaftschläuche und nicht zusammengefallene Siebröhren.

**Bestandtheile.** Dieselben sind noch wenig erforscht. Antisell (1871) erhielt weder ein Alkaloïd, noch ein ätherisches Oel. Flückiger (1882) fand geringe Mengen eines Bitterstoffs und eines Alkaloïds, beide amorph. Schroff und Schmiedeberg (1872) fanden ein strychninartiges Alkaloïd. Vulpinus (1885) fand ein Glykosid Condurangin, welches dem Vincetoxin sehr ähnlich, ja vielleicht mit ihm identisch ist, das aber auch durch verschiedene allgemeine Alkaloïdreagentien gefällt wird. Nach den neueren Untersuchungen von Inkna (1890), Reuter (1890), Carrara (1892) sind in der Droge mehrere glykosidische Körper vorhanden, von denen manche Beziehungen zum Harz zu haben scheinen. Am besten charakterisirt sind 2 von Carrara dargestellte Glykoside: 1) Schmelzpunkt 60 bis 61°,  $C_{26}H_{32}O_6$ , unlöslich in Benzol, wird von Fröhdes Reagenz grün gefärbt. 2) Schmelzpunkt 134°,  $C_{18}H_{28}O_7$ , löslich in Benzol, reagirt mit Fröhdes Reagenz nicht. Flückiger und Vulpinus erhielten 12 Proc. Asche und letzterer in derselben etwas Mangan.

**Anwendung.** Wie Eingangs erwähnt, wurde die Condurangorinde als Specificum gegen Krebs empfohlen. Man weiss jetzt, dass sie diese Heilkraft nicht besitzt, wohl aber im Stande ist, einige Symptome zu mildern, auch bei Magengeschwüren und

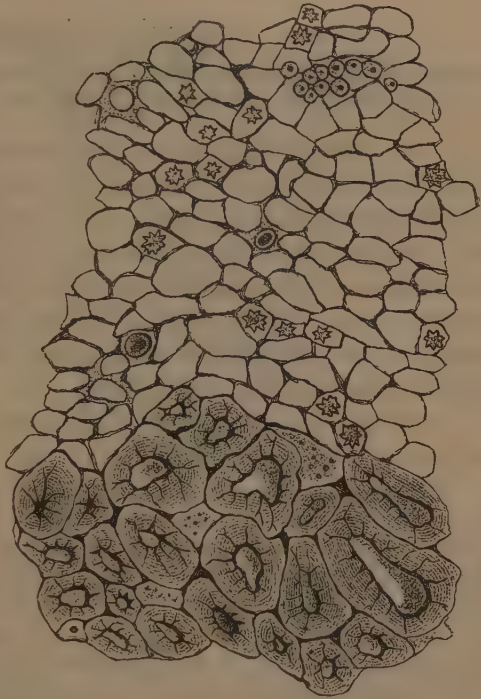


Fig. 117. Querschnitt durch die Mittelrinde von Cortex Condurango.



Reizungen der Magenschleimhaut günstig zu wirken. Ganz besonders sollen sich bei konsequentem Gebrauch das Allgemeinbefinden, der Appetit und die Verdauung heben.

Man wendet die Rinde am besten in Form eines Macerationsdekokts an, wobei aber strengstens zu beobachten ist, dass man erst nach völligem Erkalten abpresst resp. durchsieht. Vulpius hat nämlich beobachtet, dass Condurangin nur in kaltem Wasser völlig löslich ist und in heissem wieder ausfällt. Das Arzneibuch hat diese Eigenschaft zur Prüfung der Rinde verwerthet. Daneben wird die Rinde als Fluidextrakt, Tinktur und Wein angewendet. Letzteren, der von den Patienten gern genommen wird, stellt man durch Stägige Maceration von 1 Th. fein geschnittener Rinde in 10 Th. Xeres, Abpressen und Filtriren dar.

## Cortex Frangulae.

**Faulbaumrinde.** Cortex Alni nigrae. Cortex Avorni. Pulverholz oder Zapfenholzrinde. Ecorce d'aune. Ecorce de bourdaine noir. Black alder bark. Dog wood.

Von *Rhamnus Frangula*. Bis 3 dm lange und 1,5 mm dicke Röhren von mattbräunlicher bis grauer, mit zahlreichen, weisslichen Korkwarzen besprengter Oberfläche, innen heller oder dunkler braun, auf dem Bruche gelb und faserig. Die Rinde ist von schwachem Geruche und von schleimigem, etwas süsslichem und bitterlichem Geschmacke; in Kalkwasser gelegt, färbt sie sich auf der Innenseite schön roth. Der gelbröthliche oder bräunliche Aufguss der Faulbaumrinde wird durch Eisenchloridlösung tiefbraun gefärbt.

Faulbaumrinde darf erst ein Jahr nach dem Einkaufe verwendet werden.

**Geschichtliches.** Die Faulbaumrinde wurde in Italien bereits im Anfange des 14. Jahrhunderts benutzt und als Avornusrinde bezeichnet. Niederländische Aerzte verordneten sie im 16. Jahrhundert, so Dodonaeus, Leibarzt Maximilians II. und Rudolfs II. Ihre Anwendung in Deutschland ist während des früheren Mittelalters nicht sicher erwiesen, nur die heil. Hildegard erwähnt „Folbaum“, spricht ihm aber keine Wirkung zu.

Allgemein wurde die Anwendung erst durch Gumprecht in Hamburg 1843, nachdem Aerzte des 17. und 18. Jahrhunderts sie empfohlen und unter verschiedenen Namen, wie Rhabarberum plebejorum, Alnus nigra baccifera und mit Bezug auf die frische Rinde Arbor foetida beschrieben hatten.

Apotheker Selle stellte zuerst in den dreissiger Jahren dieses Jahrhunderts die brechennerregende Wirkung frischer Rinde fest.

**Abstammung.** Die officinelle Rinde ist diejenige der Zweige und der Stämme jüngerer Exemplare von *Rhamnus Frangula* L., des Faulbaums, unter welchem letzterem Namen auch die Traubenkirsche, *Prunus Padus* L. verstanden wird.

Erstere, zu den Rhamnaceen gehörige Pflanze, kommt durch fast ganz Europa vor, erstreckt sich andererseits bis nach Nordafrika und Mittelasien, und findet erst am Polarkreise ihre Nordgrenze.

Der bis zu 6 Meter hohe Strauch wächst an feuchten Stellen, hat unscheinbare zweigeschlechtige, perigynische, grüne Blüthen mit vier-, selten fünfspaltigem Kelch, 4 bis 5 Kronblättern und Staubblättern. Die Steinfrucht ist Anfangs roth, dann schwarz. Die Blätter sind elliptisch, ganzrandig oder schwach wellig ausgerandet, an wechselständigen, dornlosen Zweigen.

Die **Handelswaare** wird als Abfall bei der Gewinnung des zur Schiesspulverfabrikation dienenden Holzes gewonnen, und ist hieraus der billige Preis zu erklären.

**Beschreibung.** Die officinelle Rinde bildet fusslange, 1,5 cm dicke, eingerollte Stücke, die von einem graubräunlichen oder grauschwärzlichen dünnen Korke bedeckt sind, welcher jedoch oft durch helle Partien unterbrochen und daher hellgrau fleckig erscheint. Die bräunliche Farbe findet sich mehr bei jüngeren, die schwärzlichen Töne bei älteren Rinden. Die Aussenseite der Rinde enthält in der Regel zahlreiche Korkwärzchen (Lenticellen), die am deutlichsten und zahlreichsten an jungen Rinden auftreten. Auch nur an diesen sind dieselben, wie vom Arzneibuch angegeben, weisslich. An älteren Rinden bilden sie, der dunklen Grundfarbe der Rinde gegenüber, hellere Querlinien, deren Länge mehrfach ihre Dicke übertrifft. An den ältesten Stücken fehlen sie ganz und ist ausserdem die Korkschicht mehr oder weniger stark längsgrobrunzelig.



Tryl.

Fig. 118.

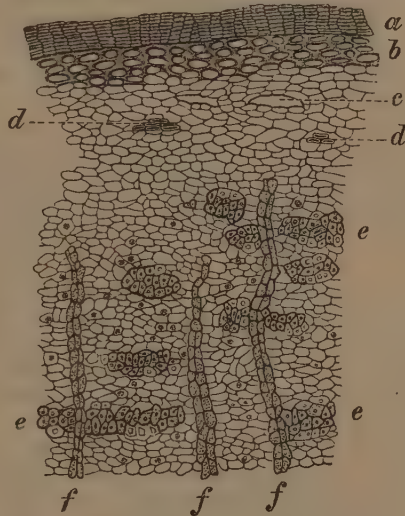
Rinde von Rhamnus  
Frangula L.

Fig. 119. Querschnitt durch Cort. Frangulae.

a Kork, b Collenchym, c Schleimführende Inter-  
cellularräume, d primäre Bastfasern, e Gruppen  
sekundärer Bastfasern, von Krystallzellen (Kammer-  
fasern) umgeben, f Markstrahlen.

Beim Abschaben der Korkschicht zeigt die Rinde eine schön karmoisinrothe Farbe, die von dem in den Peridermzellen enthaltenen Farbstoff herrührt. Unter dieser Schicht liegt das mattgrünliche Rindenparenchym.

Die Innenseite der Rinde ist bei alten Stücken braunroth, bei jungen gelbbraun oder fast citronengelb.

Der Bruch ist kurzfaserig und zeigt die gelben, kurzen Bastfasern der Innenrinde.

Der Geschmack der getrockneten Rinde ist nur schwach bitterlich, der Geruch ebenfalls schwach und eigenthümlich. Die frische Rinde dagegen schmeckt widerlich und erregt Uebelkeit.

Mit Kalkwasser und der Lösung anderer Alkalien übergossen, färbt sich die Rinde schön roth, was auf der Einwirkung der Reagentien auf den hauptsächlich in den Markstrahlen enthaltenen gelben Farbstoff beruht.

Uebrigens kommt diese vom Arzneibuch angeführte Farbenreaktion auch anderen Rhamnaceen zu, so der Rinde von Rhamnus cathartica und derjenigen von Cascara sagrada.

Die Abkochung giebt mit Eisensalzen eine tiefbraune Färbung im Gegensatz zu den Alnusarten, die schwarze Färbung, und zur Rinde von *Prunus padus*, die keine Färbung giebt. Diejenige von *Rhamnus cathartica* zeigt in der Art des Niederschlages Aehnlichkeit.

Auf dem Querschnitt zeigt die Rinde eine rothbraune Korkschicht, aus etwa 10 Zellreihen bestehend. Hierauf folgt eine aus gewöhnlichen parenchymatischen Rindenzellen bestehende Rindenschicht, deren äussere Lagen etwas collenchymatisch verdickt sind.

Der innere Theil der Rinde ist mit schmalen, aus 1 bis 3 Zellreihen bestehenden Markstrahlen durchsetzt, deren Zellen radial gestreckt und mit gelbem Inhalt versehen sind.

In der Rinde zerstreut liegen Gruppen von Bastfasern, von Krystallzellen umgeben. (Bezüglich des Baues vgl. auch die Erläuterung zu Fig. 119.)

**Bestandtheile.** Die Chemie der Faulbaumrinde ist erst in neuester Zeit zu einem gewissen Abschluss gelangt.

Die Rinde enthält darnach ein Glukosid Frangulin. Dasselbe ist übereinstimmend mit dem Rhamnoxanthin und Avornin älterer Autoren.

Bei der Spaltung zerfällt dasselbe in eine Zuckerart (Glukose) und in Frangulinsäure, die übereinstimmt mit der Avorninsäure und der Rhamnoxanthinsäure anderer Autoren.

Nach Liebermann und Waldstein's, neuerdings von Schwaab bestätigter Angabe, ist die Frangulinsäure ein Isomeres des Trioxymethylantrachinons und identisch mit dem Emodin des Rhabarbers.

Die Spaltung verläuft nach folgender Formel:



Die frische Rinde enthält fast gar kein Frangulin, womit ihre Unwirksamkeit zusammenhängt. Es scheint sich dieses erst beim Lagern zu bilden. Die Ursache der brechenenerregenden Wirkung frischer Rinde ist noch unbekannt. Auf das Fehlen des Frangulins in frischer Rinde ist es zurückzuführen, dass solche sich mit Weingeist und Kalkwasser befeuchtet nicht roth, wie alte Frangulinhaltige Rinde, sondern braun färbt.

Frangulin krystallisirt aus ätherischer Lösung in gelben Krystallen, die mit Alkalien kirschroth werden. Emodin ist zu 0,1 Proc., Frangulin zu 0,04 Proc. in der Rinde enthalten.

Neben diesen Stoffen fand Kubly noch einen Stoff, den er Frangulinsäure nennt. Ob und in welcher Beziehung diese zu den genannten Körpern steht, ist noch nicht erwiesen.

Mit derselben konnte die Wirkung der Rinde hervorgebracht werden und scheint sie demnach eine wesentliche Rolle bei der Gesamtwirkung der Inhaltsstoffe zu spielen.

**Verwechselungen.** Verwechselungen der Rinde sind durch gemeinsamen Standpunkt mehrerer ähnlicher Sträucher nicht ausgeschlossen, und kommen folgende in Betracht.

1. Die Rinde der *Erle* *Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. Sie ist braun und glatt. Beim Schaben zeigt sie wie alle übrigen Verwechselungen keine rothe, sondern nur eine gelbbraune Schicht.

Die Korkwarzen sind punktförmig, sparsam, nicht strichartig.

Der Bruch ist nicht faserig und die Rinde im Allgemeinen dünner. Mikroskopisch unterscheidet sie sich durch einen sclerotischen Ring aus Bastfasern und Steinzellen in der Mittelrinde.

2. Die Rinde von *Alnus incana* (L.) DC. sieht ähnlich der vorigen.

3. Die Rinde von *Rhamnus cathartica* L. Sie ist mit der Faulbaumrinde kaum zu verwechseln, da sie glänzend rothbraun ist, und beim Bruch sehr lange gelbe Fasern zeigt. Letztere sind oft bis 5 mm lang und lassen sich leicht von der Innenseite der Rinde ablösen.

Korkwarzen sind sparsam vorhanden. Der anatomische Bau ist dem der Rinde des



Faulbaums ähnlich. Sie bildet der Zweigdornen wegen stets viel kürzere Stücke als die Faulbaumrinde.

4. Die Rinde von *Prunus Padus* L., der *Traubenkirsche* (Faulbaum einiger Gegenden).

Sie hat rundliche, graugelbe oder gelbgraue Korkwarzen, und feinfaserigen Bruch mit weissen Bastfasern. In anatomischer Beziehung ist sie durch die nach aussen verbreiterten Markstrahlen von der Frangularinde unterschieden. Frisch riecht sie nach bitteren Mandeln. Sie enthält Amygdalin.

5. Die Rinde des nordamerikanischen *Rhamnus purshiana* DC. *Cascara sagrada*.

Diese Rinde zeigt in der Bildung der Korkwarzen und in der Farbe dunklerer, weil älterer Exemplare Aehnlichkeit mit der Faulbaumrinde. Im Allgemeinen herrscht jedoch eine viel hellere Farbe vor, die durch silbergraue Flecke und Querbänder des Korkes, oder auch durch eine gleichmässige Vertheilung der silbergrauen Korkschichten bedingt wird. Auch ihr fehlt die lebhaft rothe beim Abschaben erscheinende Schicht der Faulbaumrinde, nur schwach violette Töne kommen mitunter vor.

Der anatomische Bau ist dem der Faulbaumrinde ähnlich doch kommen in der Mittelrinde und auch im Bast Gruppen von Steinzellen vor.

Zur Untersuchung der Rinde und ihrer Verwechslungen weicht man dieselben in Wasser ein, hellt die Schnitte durch Betupfen mit Kalilauge auf und wäscht mit Wasser aus.

Bei Behandlung der Schnitte mit Kalilauge erscheinen insbesondere die Markstrahlen roth.

**Aufbewahrung.** Da die Faulbaumrinde im frischen und nicht genügend gelagerten Zustande brechenregend wirkt, der Apotheker aber über das Alter der nicht selbst gesammelten Rinde im Unklaren ist, so hat das Arzneibuch gegenwärtig, wie in der ersten Auflage dieses Kommentars vorgeschlagen wurde, angeordnet, dass die Rinde erst ein Jahr nach dem Einkaufe verwendet werden darf.

**Anwendung.** Mildes Abführmittel. Von dem Arzneibuch ist ein Fluidextrakt aufgenommen.

## Cortex Granati.

Granatrinde. Écorce de grenadier. Pomegranate bark.

Von *Punica Granatum*. Die Stammrinde bildet Röhren oder rinnenförmige, meist weniger als 1 dm lange, 1 bis 3 mm dicke, oft verbogene Stücke. Ihre mattgraue Oberfläche ist von hellen Korkleistchen der Länge nach durchzogen und gewöhnlich mit schwarzen Flechten (*Arthonia astroidea*, *A. punctiformis*, *Arthopyrenia atomaria* am häufigsten) besetzt, welche unter der Lupe deutlich sichtbar sind. Das innere Rindengewebe ist gelblich, die Innenfläche mehr bräunlich. Die im Uebrigen der Stammrinde gleichende Rinde der Wurzel ist von einem oft etwas mehr bräunlichen Korne bedeckt, welcher an den stärksten Stücken muldenförmige Abschuppungen zeigt und keine Flechten trägt. Regelmässige Längsleistchen fehlen der Wurzelrinde. Granatrinde besitzt einen herben, jedoch kaum bitteren Geschmack.

Schüttelt man 1 Theil zerkleinerte Granatrinde mit 100 Theilen Wasser, so erhält man nach einer Stunde einen gelblichen Auszug, aus welchem durch Kalkwasser rothe Flocken abgesehen werden. Mit

10 Theilen Wasser verdünnt, färbt sich dieser wässrige Auszug auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung (1 = 100) blau. \*

**Geschichtliches.** Der Granatbaum ist wahrscheinlich heimisch in den östlichen Mittelmeerländern, wo er auch früh kultivirt wurde und durch Verwilderung sich ausbreitete durch das wärmere Asien bis Nordindien, China, Südsibirien, durch den ganzen Archipelagus und Nordchina, auch westwärts über Nordafrika und Südeuropa. Jetzt kultivirt man ihn auch am Cap und in Südamerika.

Den alten Kulturvölkern, den Assyriern, Aegyptern und Juden war der Granatbaum bekannt; bei den Griechen war der samenreiche Granatapfel als Sinnbild der Fruchtbarkeit ein Attribut der Aphrodite; die römischen Schriftsteller erwähnen ihn häufig; die Frucht hiess „*Malum punicum*“ und „*Malogranatum*“. Cato (234—149 v. Chr.) empfiehlt den Saft der Früchte gegen den Bandwurm, ebenso Celsus (25 v. Chr. bis 50 n. Chr.) die dünnen Wurzeln. Daneben dienten die Fruchtschalen zum Gerben, waren aber im Mittelalter als *Corter Psidii* (σίδν, Granatbaum) oder *Malicorium* officinell. Um's Jahr 1000 waren Granatäpfel in St. Gallen bekannt. — Die Rinde des Stammes und der Wurzel wurde 1807 von Buchanan als Bandwurmmittel empfohlen, der sie bei den Hindus im Gebrauch gefunden hatte. 1878—1880 entdeckte Tanret, Apotheker in Troyes, die Alkaloide der Rinde.



Fig. 120. *Punica Granatum* L. 1. Blühender Zweig, 2. Blüthe längsdurchschnitten, 3. Same, 4. Embryo, 5. Querschnitt durch den Fruchtknoten im oberen Drittel, 6. derselbe im unteren Drittel, 7. Samenquerschnitt, 8. Frucht längsdurchschnitten (nach Karsten).

**Abstammung.** Der Granatbaum (*Punica Granatum* L. Familie der Myrtaceae — Puniceae) (Fig. 120) ist ein kleiner bis 8 m hoher Strauch oder Baum mit dornigen oder unbewehrten Zweigen. Die lederigen Blätter sind kurzgestielt, 5 cm lang, bis 22 mm breit, ganzrandig, oblong-lanzettlich bis verkehrt-eiförmig. Blüten einzeln terminal und in den Blattachsen, gross und ansehnlich mit granatroth gefärbtem Receptaculum und Kelch und scharlachrother Corolle. Kelchblätter 5—8, meist sechs, damit abwechselnd die gleiche Zahl von verkehrt-eiförmigen Kronblättern. Antheren in vielen nach innen absteigenden Kreisen, den oberen Theil des Receptaculartubus bedeckend. Fruchtknoten völlig unterständig, mit zwei Kreisen von Fächern, einem vor den Kronblättern stehenden und mit ihnen gleichzähligen äusseren und etwas höheren mit auf der Aussenwand befindlichen Parietalplacenten und einem inneren, tieferen von meist nur 3 Fächern mit axialen Placenten; die Placenten in beiden Kreisen mit vielen Samenknospen (vergl. Luerssen, med.-pharm. Botanik II, 822). Griffel fadenförmig, mit verdicktem Grunde und kopfiger Narbe. Frucht eine apfelförmige, niedergedrückt kugelige und vom grossen bleibenden Kelch

gekrönte Beere mit dicker, lederartiger Schale und häutigen Zwischenwänden. Die zahlreichen Samen gross, unregelmässig, kantig, die innere Schicht der Testa holzig, die äussere sehr dick, saftig, pulpös, durchsichtig. Embryo mit breiten, spiralig und um einander gerollten, am Grunde zöhrigen Kotyledonen. Die auf der Insel Sokotra wachsende *Punica protopunica* Balf. fil. wird für die Stammform des Granatbaumes gehalten.

Die Droge wird von der Rinde des Stammes und der Wurzel geliefert. Wenn schon das Arzneibuch die Rinde der Zweige nicht ausdrücklich aufführt, so wird es doch keinem Zweifel unterliegen, dass dieselbe ebenfalls verwendet werden darf. Früher (Ph. Germ. I.) durfte nur die Rinde der Wurzel in Verwendung genommen werden, wie auch noch jetzt manche Pharmakopoëen ausschliesslich die Wurzelrinde, ja wie Belg. und Hisp. nur die von wildwachsenden Bäumen vorschreiben. Wenn auch die alte Ueberlieferung, nach der die Wurzelrinde die heilkräftigste ist, nicht ohne Grund ist, so hat man doch, da es nicht durchzusetzen war, dass der nicht geringe Bedarf wirklich nur mit Wurzelrinde gedeckt wurde, zu deren Gewinnung ja jedesmal die Bäume vernichtet werden müssten, beide Rinden zugelassen. Vielleicht unbewusst steckt das Arzneibuch

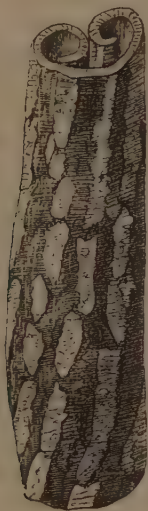
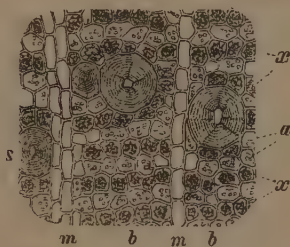


Fig. 121. Rinde von  
*Punica Granatum* L.



*P. G. s.*

Fig. 122. Querschnitt durch die Rinde von *Punica Granatum* L. m Markstrahlen, b Baststrahlen, s Steinzellen, x Zellen mit Oxalatdrüsen, a stärkeführende Zellen.

noch halb und halb in diesen alten Anschauungen, da es mit grosser Genauigkeit die äusseren Unterschiede der Wurzel- und Stammrinde anführt, während man doch mit einigen Zeilen, die den so charakteristischen anatomischen Bau beider Rinden gekennzeichnet hätten, sicherer zum Ziele gelangt wäre. — Die Granatrinde kommt aus Algerien, Südfrankreich, Portugal und Java in den Handel.

**Beschreibung.** Beide, d. h. Stamm- und Zweig- resp. Wurzelrinde, bilden bis 10 cm lange, unregelmässig eingerollte oder rinnenförmige, oft verbogene Stücke, die bis 3 mm dick sind. Die Rinde des Stammes trägt einzelne Korkleistchen, wogegen der Kork der Wurzel viel reichlicher vorhanden und uneben ist, auch eine ausgeprägter braune Farbe zeigt. Auf den stärksten Stücken der Wurzelrinde erkennt man flache, muschelartige Abschuppungen, die durch Borkebildung entstanden sind. Die Innenfläche ist grünlich-gelblich bis bräunlich, sehr fein der Länge nach gestrichelt, sie nimmt in Kalkwasser eine schön gelbe Farbe an. Die Rinde des Stammes ist, wie das Arzneibuch angiebt, durch die darauf wachsenden Flechten von der der Wurzel verschieden. Grössere sind



meist entfernt, und es sind gewöhnlich nur die kleinen schwarzen Graphideen: *Arthonia astroidea* var. *anastomosans* Hepp, *Arthonia punctiformis* Acharius und *Arthopyrenia atomaria* Müller vorhanden. Am häufigsten kommt die erstere, strahlig ästige vor. Man erkennt sie deutlich mit der Lupe. Ausserdem ist die Stammrinde dadurch gekennzeichnet, dass nach Abschabung der äusseren Rindenpartien grünes, chlorophyllführendes Gewebe zu Tage tritt, wenn die Rinde nicht zu alt ist. Der mikroskopische Bau ist sehr charakteristisch: der Kork ist aus unregelmässig geschichteten, dünnwandigen und aus einseitig verdickten Zellen gebildet. Die Mittelrinde ist schwach entwickelt, sie enthält gegen den Bast einzelne bis 0,3 mm im Durchmesser haltende Steinzellen von unförmlichem Umriss. Diese Steinzellen finden sich auch im Bast, sie nehmen hier oft die ganze Breite eines Baststrahles ein und sind im Sinne der Axe etwas gestreckt. Der Bast besteht aus 1–2reihigen Markstrahlen, die sich nach aussen nicht verbreitern, und dazwischen eingeschlossenes schmalen Baststrahlen, die aus ziemlich regelmässig abwechselnden Lagen von Oxalatdrusen führenden und stärkeführenden Zellen oder Siebröhren bestehen. Es kommt hierdurch eine sehr regelmässige Zeichnung zu Stande, die auch schon mit der Lupe deutlich sichtbar ist. Ausser Oxalat und Stärke lässt sich in der Rinde, und zwar nach Vogl in der Wurzelrinde reichlicher, Gerbstoff mikroskopisch nachweisen. Von besonderer Wirksamkeit ist die Rinde einiger in Java kultivirter Varietäten des Granatbaumes (cf. Bestandtheile).

**Bestandtheile.** Die wichtigsten und wirksamen Bestandtheile der Granatrinde sind einige Alkaloide. Stoeder bestimmte den Gesamtgehalt derselben als Hydrochlorid a) in dünnen Röhren von Zweig- und Stammrinde zu 0,612 Proc., b) in trockenem alkoholischen Extrakt der Rinde sub a) zu 1,810 Proc., c) mittelstarke Zweig- und Stammrinde 0,350 Proc., d) dicke Zweig- und Stammrinden zu 0,498 Proc., e) dicke Wurzelrinde aus Südeuropa 1,010 Proc., f) in trockenem alkoholischen Extrakt aus e) 2,357 Proc., g) in selbstabgestossener Rinde von trocknen dicken Wurzeln 1,240 Proc., h) in fein geraspelttem Holz i) 0,218 Proc. Die Wurzelrinde der javanischen weissblumigen Varietät gab 3,75 Proc., der rothblumigen: 2,43 Proc., der schwarzblumigen: 1,71 Proc. Tanret fand in der Granatwurzelrinde 4 Alkaloide: Pelletierin  $C_8H_{15}NO$ , flüssig, Siedepunkt  $195^\circ$ , spez. Gewicht 0,988 bei  $0^\circ$ , löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, 20 Th. Wasser, rechtsdrehend. Es gilt als der Hauptträger der Wirksamkeit der Granatrinde. Methypelletierin  $C_8H_{17}NO$ , flüssig, Siedepunkt  $215^\circ$ , löslich in 25 Th. Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Pseudopelletierin (*Granatonin* v. Ciamician und Silber 1893)  $C_9H_{15}NO + 2H_2O$ , prismatische Krystalle, Schmelzpunkt  $246^\circ$ , leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Es ist eine tertiäre Basis und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach ein Ketonamin. Isopelletierin, von derselben Zusammensetzung und denselben Eigenschaften wie Pelletierin, nicht polarisierend.

Zur **Bestimmung des Alkaloidgehaltes** werden nach Gehe & Co. (Handelsbericht 1893, April) 20,0 g grobes Rindenpulver wiederholt kräftig mit 40,0 g Chloroform, 60,0 g Aether und 20,0 g Liq. Amm. caust. geschüttelt, nach Verlauf eines halben Tages 50,0 g der klaren oberen Flüssigkeit abfiltrirt, auf  $\frac{1}{5}$  verdunstet, 10 ccm  $\frac{1}{10}$  N. Schwefelsäure zugefügt und oft umgeschüttelt. Dann soll der Rest des Aether-Chloroformauszuges verdunstet werden, die zurückbleibende, wässrige Flüssigkeit durch ein Filter von 10 cm Durchmesser filtrirt und das Filter zweimal mit je 3 ccm Wasser nachgewaschen werden. Nach Zusatz einiger Tropfen Cochenilletinktur titrirt man dann mit  $\frac{1}{10}$  N. Natronlauge zurück. Die verbrauchten ccm Säure mit 0,1475 multiplicirt, ergeben den Gehalt an Alkaloiden.

Rembald stellte aus der Wurzelrinde eine Granatgerbsäure dar, die als amorphe, grünlichgelbe Masse erhalten wurde, unlöslich in Alkohol, Aether, reducirt Fehling's Lösung, Silberlösung, wird gefällt durch Leimlösung, zerfällt mit Säuren in Ellagsäure und Zucker. Rembald giebt dieser Säure die Formel  $C_{20}H_{16}O_{13}$ . Daneben fand er eine zweite Gerbsäure, die möglicherweise

mit der Gallusgerbsäure übereinstimmt. (Wackenroder fand 22 Proc. Gerbsäure, Ishikawa 20 Proc.) Flückiger und Hager geben ferner als Bestandtheil Mannit an, der von Reeb nicht aufgefunden werden konnte. Wackenroder fand 14,3 Proc. Asche, Flückiger in trockner Stammrinde 16,73 Proc. Sie enthält Chloride, Karbonate, Phosphate und Sulfate des Natrium, Kalium, Calcium, Eisen und Aluminium. Das von Landerer aufgefundene Granatin und Righinis Punicin bedürfen genauerer Untersuchung.

**Verwechslungen und Verfälschungen.** Die Rinde soll verwechselt werden mit der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* L., *Buxus sempervirens* L. und *Morus nigra* L., die aber wenig Aehnlichkeit mit der Granatrinde haben und vor allen Dingen den oben beschriebenen höchst charakteristischen Bau nicht besitzen. Die vom Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung des wässerigen Auszuges mit Kalkwasser und Zusatz von Eisenchlorid soll die Gegenwart der Gerbsäure nachweisen.

**Aufbewahrung.** Da das Alkaloïd (Pelletierin) der Rinde ein flüchtiges ist, so ist man vielfach der Ansicht, dass dieselbe eine besonders sorgfältige und nicht zu lange dauernde Aufbewahrung verlangt. Dem ist aber entgegenzuhalten, dass das Alkaloïd in der Form des Tannates zugegen ist und als solches bei mittlerer Temperatur keine Flüchtigkeit zeigt. Freilich liegen Angaben vor, dass längere Zeit aufbewahrte Rinde keine oder nur Spuren von Alkaloïden nachweisen liess.

**Anwendung.** Die Rinde ist eines der sichersten und beliebtesten Bandwurmmittel und in dieser Beziehung seit langer Zeit in Verwendung (vgl. Geschichtliches). Wie aus den oben mitgetheilten Ergebnissen der Untersuchungen von Stoeder hervorgeht, ist es doch nicht ganz von der Hand zu weisen, dass die Wurzelrinde die wirksamere ist, natürlich lässt sich aber dieser Unterschied zwischen der Wurzel- und Stammrinde bezüglich der Wirksamkeit ausgleichen, wenn bei Verwendung der gewöhnlichen Handelswaare, die aus Stamm- und Wurzelrinde gemengt ist, die Dosis entsprechend erhöht wird. Als gute Vorschrift empfiehlt Hager die folgende: Rp. Cort. Granati gr. plv. 60,0, superfunde Aq. destill. 400,0, Spirit. 300,0. Digere per diem unum et exprimendo cola. Colaturae evaporando ad 400,0 redactae adde emulgendo Olei Ricini 30,0 et Gummi Mim. 15,0. Innerhalb einer Stunde auf zweimal zu nehmen. — Ferner ist die Form des Fluidextrakts sehr zu empfehlen. Ganz besonders sicher soll der Erfolg sein, wenn man das alkoholische Extrakt zusammen mit Extractum Filicis giebt.

Der Verkauf von Granatrinde zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Cortex Quercus.

Eichenrinde. Écorce de chêne. Oak bark.

Die jüngere Rinde der *Quercus Robur*, besonders die als Spiegelrinde bezeichnete Sorte. 1 bis 3 cm im Durchmesser erreichende, 1 bis 3 mm dicke Röhren; die Oberfläche ist von grauer oder brauner Farbe, an jüngeren Rinden glatt und glänzend, an älteren etwas rissig und uneben, die Innenfläche braun und grobfaserig. Eichenrinde schmeckt sehr zusammenziehend; 100 Th. Wasser, welche man mit 1 Th. der Rinde schüttelt, geben einen bräunlichen Auszug, in welchem durch verdünnte Eisenchloridlösung (1 = 100) ein schwarzblauer Niederschlag hervorgerufen wird.

**Geschichtliches.** Schon Dioskorides verwendete eine Abkochung der Eichenrinde gegen Blutspeien und Kolik. Sonst tritt die Eichenrinde in der Verwendung in späteren Zeiten gegen die Eichel- und Eichengallen zurück.

**Abstammung und Beschreibung.** *Quercus Robur* L. (mit ihren 3, von manchen Botanikern für wahre Arten gehaltenen Varietäten: *Quercus pedunculata* Ehrh., Stiel- oder Sommer-eiche, *Quercus sessiliflora* Sm., Trauben-, Winter- oder Steineiche und die mehr südliche *Quercus pubescens* Willd.) liefert die Eichenrinde. Dieselbe hat je nach dem Alter ein ziemlich verschiedenes Aussehen. Die Rinde jüngerer, d. h. bis 20 Jahre alter, ungefähr 10 cm dicker Stämme wird für Zwecke der Gerberei im Grossen geschält. Sie bildet die sogen. Spiegel- oder Glanzrinde. Solche Rinde ist nicht rissig oder schuppig, sondern höchstens etwas längsrünzelig, glänzend silbergrau bis braun, 1 bis 2 mm dick. Die hellbraune bis braunrothe Innenfläche ist längsstreifig oder, besonders im Alter, höckerig, der Bruch zähe, faserig, von älteren Bäumen aussen dunkler, rissig und zeigt Borkebildung. Wie aus dem Wortlaute des Arzneibuches hervorgeht, ist solche etwas ältere Rinde von der Verwendung nicht geradezu ausgeschlossen. Auf dem Querschnitt erkennt man bei jungen Rinden eine dünne braune oder innen grünliche Aussenschicht, darunter im braunen Gewebe eine grosse Menge weisser Punkte.

Unter dem Mikroskop erkennt man auf feinen Querschnitten Folgendes: Zu äusserst einen Kork aus zahlreichen Lagen flacher Zellen, die theilweise braunen Inhalt (Phlobaphen) führen. Daran schliesst sich eine dünne Collenchymschicht, auf die ein wie das Collenchym chlorophyllführendes Parenchym der Mittelrinde folgt. In diesem Parenchym befinden sich Gruppen von Bastfasern und Steinzellen, die gegen die Innenrinde einen gemischten sklerotischen Ring bilden. Ausserdem enthalten zahlreiche Zellen Drusen von oxalsaurem Kalk. Der Bast besteht aus ein- oder zweireihigen Markstrahlen, deren Zellen radial gestreckt sind, und Baststrahlen, die aus abwechselnden Schichten von Weichbast und stark verdickten Bastzellen bestehen, zwischen denen einzeln oder in kleinen Gruppen sich Steinzellen finden. Die Bastzellgruppen zeigen an den Aussenseiten Kammerfasern. In älteren Rinden sind die Aussen- und Mittelrinde oft bis in den Bast hinein durch Borkenbildung abgeworfen und die den sklerotischen Ring bildenden Gruppen, wenn derselbe noch vorhanden, von einander getrennt. Der Hauptinhalt der dünnwandigen Zellen besteht aus Klümpchen von Gerbstoff und Farbstoff.

Der Geruch der trockenen Rinde ist schwach, aber besonders beim Befechten deutlich loheartig. Der Geschmack ist herbe, bei jungen Rinden mehr schleimig, bei älteren bitter.

Es ist wichtig, nur die in Vorstehendem beschriebene Rinde, nicht aber die gewöhnliche zerkleinerte Lohe zu verwenden, welche letztere grösstentheils aus Rinde älterer Bäume besteht und häufig fremde Rinden beigemischt enthält.

**Bestandtheile.** Die Eichenrinde enthält 4 bis 6 Proc. Asche, Gerbsäure (nach Hager jüngere Rinden 10 bis 15 Proc., welchen Gehalt auch die Ph. Ross. fordert, in älteren 5 bis 10 Proc., nach Neubauer auch in bester Spiegeleinde nicht über 10 Proc., nach Husemann—Hilger 12 bis 20 Proc.), Gallussäure Phlobaphene (Eichenroth), Quercin, Quercit, Pectinstoffe, Lävulin etc.

Die Eichengerbsäure  $C_{12}H_{16}O_9$ <sup>1)</sup> ist, rein dargestellt, ein röthlichweisses Pulver, das bis 130° ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Bei 130—140° entsteht aus ihr unter Austritt von  $H_2O$  das Anhydrid  $C_{12}H_{14}O_7$ . Dieses Anhydrid ist identisch mit dem Eichenphlobaphen. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Eichenroth. Das oben genannte, von Geiger nachgewiesene Quercin ist nach Husemann unreines Quercit. Letzteres  $C_6H_{12}O_5$ , ein 5atomiger Alkohol  $C_6H_7(OH)_5$ , bildet farblose, süss schmeckende Prismen, die in Wasser und schwachem Alkohol löslich, in Aether, kaltem, absolutem Alkohol unlöslich sind. Lävulin wurde 1826 von Etti in der Eichenrinde nachgewiesen, der ausser den

<sup>1)</sup> Nach Böttger =  $C_{19}H_{18}O_{10}$ , siehe S. 201.



erwähnten Stoffen auch kleine Mengen von Gallussäure, amorphem, grünlich-braunem Terpenharz, amorphem Bitterstoff, Ellagsäure und rothen, amorphen Farbstoff fand. (Vgl. auch *Acid. tannicum*, dort auch über die Gehaltsbestimmung der Eichenrinde.)

Die vom Arzneibuch vorgeschriebene **Prüfung** hat den Zweck, die Gegenwart der Eichengerbsäure nachzuweisen.

**Aufbewahrung.** Die Eichenrinde wird geschnitten oder gepulvert in gut verschlossenen Gefässen und vor Licht geschützt trocken aufbewahrt. Müntz und Schön haben gezeigt, dass Eichenrinde schon nach 14 bis 16 Monaten besonders unter dem Einflusse von Licht und Feuchtigkeit, bis zur Hälfte die Gerbsäure verlieren kann.

**Anwendung.** Die Rinde dient als billiges Adstringens innerlich in Abkochung und äusserlich als Streupulver, zu Einspritzungen, Bädern etc.

## Cortex Quillaiæ.

**Seifenrinde. Panamarinde. Panamaspähne. Écorce de Panama ou de Quillai.**

Die innere Rinde der *Quillaja Saponaria*. Vorwiegend flache, oft 1 dm breite und gegen 1 m lange, bis 1 cm dicke, oder beinahe rinnenförmige Stücke von ziemlich rein weisser Farbe, abgesehen von Ueberresten des abgeschälten, rothen, äusseren Rindengewebes. Seifenrinde bricht zähe und splitterig und zeigt unter der Lupe überall glänzende Prismen von Calciumoxalat.

Geschmack schleimig und kratzend; das Pulver reizt zum Niesen.

**Geschichtliches.** In Chile wird die Rinde eines Baumes, Quillaj, seit alter Zeit zum Waschen benutzt. In Deutschland ist die Droge seit ungefähr 35 Jahren bekannt, nachdem sie bereits einige Zeit vorher nach England und Frankreich exportirt wurde.

**Abstammung.** Die Quillajarinde stammt von *Quillaja Saponaria* Molina, einem zur Familie der Rosaceæ, Unterfamilie der Quillajeæ, gehörigen immergrünen Baume mit dick-lederigen Blättern, mit kleinen, hinfälligen Nebenblättern und armblüthigen, end- und achselständigen Doldentrauben. Blüten polygammonöisch oder diöisch. Discus stark entwickelt, 5lappig. Staubblätter 10 in 2 Reihen. Frucht sternförmig gespreizt, 2klappig aufspringend mit vielen langgefügten Samen. Der Baum ist heimisch in Chile, Peru und Bolivien. Früher kam die Rinde über die Landenge von Panama in den Handel, daher der Name Panamarinde etc., (also umgekehrt wie der in Centralamerika wachsende Perubalsam). Jetzt wird sie meist direkt aus der Heimath nach Europa, besonders Hamburg, verschifft.



Fig. 123. *Quillaja Saponaria* Molina  
(nach Engler-Prantl, Pflanzenfamilien).

**Beschreibung.** Die Rinde erscheint im Handel entweder in schweren, tafelförmigen Stücken, oder in Form dünner Spähne, oder endlich als sägemehlartige Masse. Für den pharmaceutischen Gebrauch ist nur die erste Form zugelassen, wie das Arzneibuch ausdrücklich sagt. Nach der Angabe desselben sind die Stücke bis 10 cm breit, bis 1 m lang und 1 cm (meist 6—8 mm) dick, flach oder wenig rinnenförmig. Die braune Borke ist vor der Verwendung zu entfernen. Die Farbe ist in den allermeisten Fällen nicht, wie das Arzneibuch



Fig. 124. Bastfasern von Cort. Quillaiae.

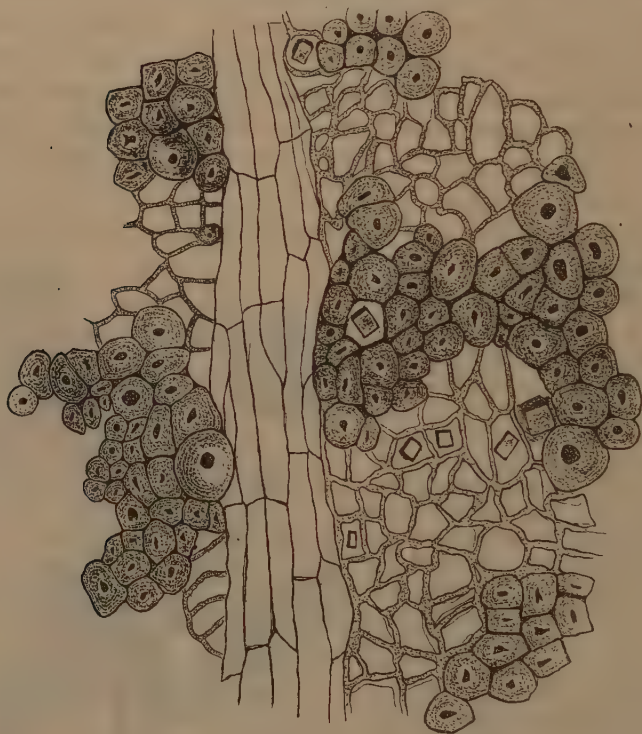


Fig. 125. Querschnitt durch Cort. Quillaiae.

angiebt, „ziemlich rein weiss“, sondern mehr oder weniger hellbraun oder mattgelb. Die Innenfläche ist im Allgemeinen heller. Auf dem Querschnitt sieht man, dass an der Handelsware mit der Borke auch der grösste Theil der Mittelrinde entfernt ist, so dass die Droge im Wesentlichen aus dem Bast besteht. Sie zeigt auf dem Querschnitt ein höchst charakteristisches Ansehen, insofern sie annähernd quadratisch gefeldert erscheint, da der dunklere Hartbast von den helleren tangentialen Weichbastzellen und den ebenfalls heller

gefärbten Markstrahlen regelmässig durchsetzt erscheint. Hält man solche Schnitte der Bruchfläche gegen das Licht, so sieht man schon mit blossen Auge, oder deutlicher mit der Lupe zahlreiche, lebhaft glitzernde Kryställchen von oxalsaurem Kalk. Dass es Prismen sind, wie das Arzneibuch angiebt, erkennt man natürlich erst mit dem Mikroskop. Den Angaben über Bruch, Geschmack und Wirkung auf die Nasenschleimhäute ist Nichts hinzuzusetzen.

Unter dem Mikroskop ist die regelmässige Felderung des Bastes weit weniger deutlich zu erkennen, als unter der Lupe. Er besteht aus umfangreichen, meist die ganze Breite des Baststrahles einnehmenden Bastfaserbündeln, neben denen kleinere Faserbündel zerstreut vorkommen. Die Bastfasern sind höchstens 1 mm lang, 0,025 bis 0,06 mm breit, meist sehr stark verdickt, selten mit Poren versehen, eigenthümlich gekrümmt und knorrig. Als besonders auffallend ist die Eigenthümlichkeit hervorzuheben, dass sie sich oft mit ihren Enden oder kurzen Abzweigungen zwischen benachbartes Parenchym einkellen und dass diese Theile dann durch eine Querwand abgeschlossen sind. Es dürfte diese Eigenthümlichkeit, die durchaus nicht selten zur Beobachtung kommt, als so charakteristisch angesehen werden, dass beim Nachweis von Quillajarinde in stark zerkleinertem Zustande hierauf in erster Linie zu achten ist. Die Schichtung der Bastfasern ist meist undeutlich.

Der Weichbast ist dünnwandig, grosszellig; in Baststrahlen, in denen die Fasern zurücktreten an Menge, erkennt man eine schichtweise Lagerung des Parenchyms und der Siebröhren. Die letzteren sind fast so lang wie die Bastfasern und haben einfache, horizontale oder schwach geneigte, grob gegitterte Siebplatten. Die Zellen des Parenchyms sind zartwandig, sie enthalten farblose, klumpige, in Wasser lösliche Massen. Nach Rosoll (Dingler, polytechn. Journ. 252, p. 224) besteht der Inhalt dieser Parenchymzellen aus Saponin, er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, später lebhaft rother, endlich blauvioletter Farbe. Zuweilen, besonders in der Nähe der Faserbündel, sklerosiren die Parenchymzellen. Zahlreiche Zellen des Parenchyms enthalten grosse (0,2 mm lang, 0,02 mm dick) klinorhombische Krystalle von oxalsaurem Kalk. Die Menge dieser Krystalle ist eine so grosse, dass die Asche dieser Rinde fast nur ein Haufwerk von Krystallen darstellt. Die Markstrahlen sind 4–6reihig, 2–3 mal höher als breit, die einzelnen Zellen radial gestreckt, zartwandig, niemals sklerosirt und krystallfrei.

Die Rindenstrahlen treten auf Tangentialschnitten schon unter der Lupe sehr deutlich als helle, rhombische Maschen hervor. Eine ferner bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit im Bau der Quillajarinde wies Alex. Braun nach (Verh. d. Bot. V. d. Prov. Brandenburg 1877). Trägt man nämlich von der Rinde von aussen nach innen zarte Tangentialschnitte ab, so bemerkt man, dass vier untereinander liegende (im Sinne des Radius) Faserzüge der Rinde abwechselnd zwei verschiedene Richtungen haben, die einen ansehnlichen Winkel untereinander bilden. Ziemlich senkrecht verlaufende Fasern vermitteln den Uebergang zwischen je zwei benachbarten Schichten. Eine solche Umsetzung der Drehungsrichtung der Fasern hat man in so ausgezeichnete Weise in keinem anderen Falle beobachtet.

**Bestandtheile.** Die Quillajarinde enthält geringe Menge Amylum, protoplasmatische Substanz, 9% Saponin (Christophsohn 1874). Nach Kobert ist das Saponin des Handels, das man meist aus der Quillajarinde darstellt,

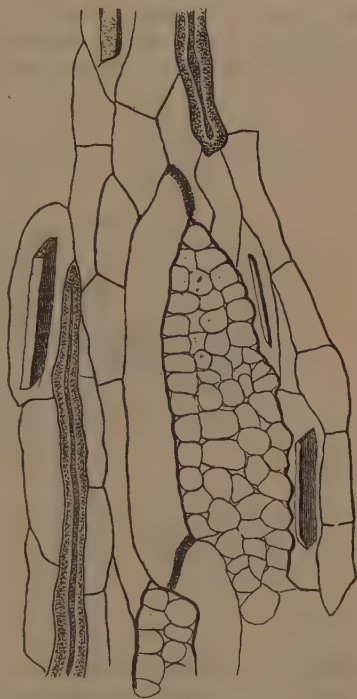


Fig. 126. Tangentialschnitt durch Cort. Quillaiae. Zeigt zwischen 2 Markstrahlen eine Siebröhre; in 3 Zellen Oxalatkrystalle.



kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch. Er unterscheidet: 1. das reine Saponin, welches in wechselnder Menge in der Handelswaare enthalten ist; es ist völlig ungiftig. 2. Lactosin, ein Kohlehydrat, ebenfalls ungiftig. 3. Quillajasäure  $C_{19}H_{30}O_{10}$ , (Mercksches Präparat  $C_{20}H_{32}O_{10}$ ) stark giftig. Sie ist in Wasser und kaltem Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich, dagegen in alkoholhaltigem Chloroform löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich dunkelroth, Fehling'sche Lösung reducirt sie erst nach dem Kochen mit Säuren, wobei die Quillajasäure in eine rechtsdrehende, nicht vergärbare Glukose und in Sapogenin gespalten wird; sie ist eine glukosidische Säure. Sie wird aus ihren Lösungen sowohl durch basisches, als durch neutrales Bleiacetat gefällt. Sie fällt Eiweissstoffe. Zur Darstellung fällt Kobert das wässrige Dekokt der Rinde mit neutralem, essigsauerm Blei. Der Bleiniederschlag wird mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung der freien Quillajasäure bis fast zur Trockne verdunstet, alsdann mit heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, dieser alkoholische Auszug mit der 4fachen Menge Chloroform versetzt, wodurch fremde, braungefärbte Massen total ab-

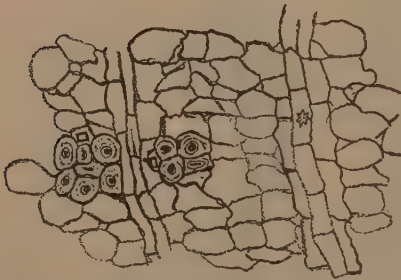


Fig. 127. Querschnitt durch den Bast der Seifenrinde von Maracaibo. Zeigt 2 Markstrahlen und neben dem einen 2 Gruppen von Bastfasern mit Krystallzellen.



Fig. 128. Seifenrinde von Maracaibo. Querschnitt durch die Mittelrinde.

geschieden werden, während aus dem Filtrate davon die Quillajasäure in Flocken gefällt wird. Durch anhaltendes und wiederholtes Erwärmen der Quillajasäure mit Barytlösung verliert erstere ihre Giftigkeit. Deshalb und aus anderen Gründen ist Kobert geneigt anzunehmen, dass das Saponin eine ungiftige Modifikation der Quillajasäure ist. 4. Sapotoxin  $C_{17}H_{26}O_{10}$  (Mercksches Präparat  $C_{17}H_{25}O_{11}$ ), ebenfalls giftig, gewann Kobert aus dem Filtrat von dem quillajasäuren Bleiniederschlag durch Fällung mit basischem Bleiacetat. Das Sapotoxin reagirt neutral, es ist löslich in heissem, absolutem Alkohol und fällt Eiweissstoffe nicht. Die beiden letztgenannten Stoffe bedingen die medicinische Wirksamkeit der Quillajarinde.

**Verfälschung.** Da das Arzneibuch die Verwendung der Quillajarinde in Stücken vorschreibt, ist der Apotheker gegen manche Verfälschungen, denen die in der Technik beliebte Verwendung in zerkleinertem Zustande (s. oben) Thür und Thor öffnet, geschützt. Trotzdem ist eine Untersuchung der Rinde mindestens mit der Lupe und speziell die des Querschnitts geboten. Es befindet sich nämlich seit etwa 7 Jahren als Seifenrinde von Maracaibo eine Rinde im Handel, die als Ersatz der zuweilen theuren und seltenen Quillajarinde empfohlen wird. Dieselbe ist weit weniger gehaltreich wie die echte Rinde, der sie im Aeusseren nicht unähnlich ist. Sie besteht aus flachen oder

schwach rinnenförmigen Stücken, die etwa 5—6 mm dick sind. Sie sind aussen mit dünnem, weisslichem Kork bedeckt; wo diese Farbe abgerieben ist, erscheint sie rothbraun. Auf dem Querschnitt und auf der feinstreifigen Innenfläche ist sie gelb. Die fein schachbrettartige Zeichnung fehlt dem Bast, derselbe erscheint unter der Lupe gleichförmig gelb. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die Aussen- und Mittelrinde in ausgedehntem Maasse sklerosirt ist. Die Faserbündel des Bastes sind klein, die einzelnen Fasern lassen deutliche Schichtung erkennen. Sie sind von Kammerfasern begleitet. Die Markstrahlen sind 2—3reihig, in ihren radial gestreckten Zellen erkennt man kleine Drusen von Kalkoxalat (Fig. 127, 128).

**Anwendung.** Die Quillajarinde findet sehr ausgedehnte Verwendung zum Waschen, besonders gefärbter Zeuge, und hat in dieser Beziehung die Seifenwurzel und Seifenbeeren (*Sapindus*) fast verdrängt. Man benutzt sie besonders, wenn die Farben die Verwendung alkalisch reagirender Seifenlösungen nicht vertragen. Zum Waschen wird auch ein Extrakt der Rinde, Panamin, und eine weingeistige Tinktur verwendet. Im wässerigen Aufguss ist die Rinde ein ausgezeichnetes Mittel zum Reinigen alter Oelgemälde. — Aeusserlich wird sie in der Medicin als Kopfwaschwasser, bei übelriechendem Schweiss und gegen Ekzeme benutzt. — Innerlich ist sie von Kobert als Ersatz der Senega empfohlen worden, da sie besser vertragen werden soll. Man verwendet sie als Dekokt: 5,0 : 200,0. Wie bereits erwähnt, wird ihre Verwendbarkeit durch den Gehalt an Quillajasäure und Sapotoxin bedingt. Beide sind in reinem Zustande sehr giftig, sie lösen die rothen Blutkörperchen auf und verändern das Oxyhaemoglobin. Bei direkter Applikation des Sapotoxins auf den Herzmuskel bewirkt dasselbe Lähmung des Herzens.

## Cresolum crudum.

Rohes Kresol. Crésol. Kresol.

Gelbliche bis gelbbraune, klare, brenzlich riechende, neutrale, in Wasser nicht völlig, leicht in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser.

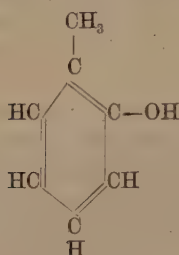
Werden 10 ccm rohes Kresol mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser in einem 200 ccm fassenden Messcylinder mit Stöpsel geschüttelt, so sollen nach längerem Stehen nur wenige Flocken sich abscheiden. Nach nunmehrigem Zusatze von 30 ccm Salzsäure und 10 g Natriumchlorid soll die ölarartige Kresolschicht, welche nach vorherigem Schütteln beim Stehen sich oben sammelt, 8,5—9 ccm betragen.

Werden 0,5 ccm der abgeschiedenen Kresole mit 300 ccm Wasser geschüttelt und mit 0,5 ccm Eisenchloridlösung versetzt, so tritt eine blauviolette Färbung ein.

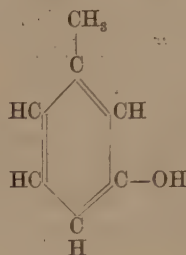
**Geschichtliches.** Kresol wurde zuerst 1851 von Städeler im Kuhharn aufgefunden, in welchem es nach Baumann als Kresylschwefelsäureäther vorhanden ist. Von Williamson und Fairlie wurde es 1854 in den oberhalb 200° destillirenden Antheilen des Steinkohlentheers nachgewiesen, von Duclos 1859 im Holztheer. Die Existenz dreier isomerer Kresole wurde 1869 von Engelhardt und Latschinow erwiesen, ihre Konstitution 1870 von Barth mit Sicherheit festgestellt. In die Therapie wurden die Kresole mit Zielbewusstsein durch R. Koch und seine Schüler (Laplace, C. Fränkel) seit 1887 eingeführt.

**Chemie.** Die hier als „rohes Kresol“ bezeichnete Substanz ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge dreier verschiedener, isomerer Kresole, nämlich von o-Kresol, m-Kresol und p-Kresol.

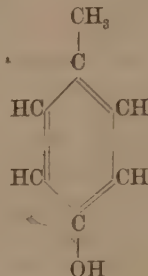
Unter „Kresolen“ versteht man Abkömmlinge des Phenols, in welchen ein H-Atom des Benzolkerns (nicht der Hydroxylgruppe) durch den Methylrest ersetzt ist. Die drei möglichen und auch bekannten Kresole haben nachstehende Formeln:



Ortho-Kresol



Meta-Kresol



Para-Kresol.

Die drei verschiedenen Kresole unterscheiden sich, abgesehen von anderen Reaktionen, von einander durch ihren Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt wie folgt:

o-Kresol	Schmelzp. 32°	Siedep. 188°
m-Kresol	flüssig	201°
p-Kresol	Schmelzp. 36°	199°

Sie kommen alle drei im Steinkohlentheer vor; die Trennung der einzelnen Kresole von einander durch fraktionirte Destillation ist jedoch wegen der nur geringen Differenzen im Siedepunkte nicht möglich.

**Darstellung.** Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Kresole ist der Steinkohlentheer. Wie auf Seite 21 und 64 eingehend auseinander gesetzt wurde, werden die Destillationsprodukte des Steinkohlentheers geschieden in drei Fraktionen, nämlich in Leichtöl, Schweröl und Grünöl.

Im Schweröl, sowie in den höher siedenden Antheilen des Leichtöles sind besonders die Phenole (Karbolsäure, Kresole und ihre Homologen) enthalten. Zu ihrer Gewinnung werden die in Betracht kommenden, als Kreosotöl oder Mittelöl bezeichneten Partien mit Natronlauge behandelt. Hierdurch gehen die Phenole (Karbolsäure, Kresole etc.) in Lösung; in den alkalischen Lösungen dieser Phenolate werden aber auch noch sonst unlösliche Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, besonders aber Naphthalin), ferner Theerharze gelöst. Man verdünnt zunächst mit Wasser und fügt so viel Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, dass nur die Kohlenwasserstoffe, sowie die Theerharze ausfallen.

Die von diesen abgehobene und geklärte Lösung wird mit etwas grösseren, aber zur völligen Zersetzung der Phenolate durchaus nicht hinreichenden Säuremengen versetzt. Hierdurch fallen zunächst die Kresole aus, während die Karbolsäure der Hauptsache nach gelöst bleibt und erst durch weiteren Zusatz von Säure abgeschieden wird.

Die Kresolfraction enthält natürlich immer noch grössere oder kleinere Mengen von Kohlenwasserstoffen sowie von Karbolsäure. Man bracht sie bisher unter dem Namen „rohe Karbolsäure“ in den Handel, obwohl sie der Hauptsache nach aus Kresolen bestand. Will man die Abscheidung der Kohlenwasserstoffe und der Karbolsäure vollständiger ausführen, so wird die Kresolfraction nochmals in Natronlauge gelöst und abermals der schon beschriebenen fraktionirten Fällung unterzogen. Schliesslich unterwirft man sie der fraktionirten Destillation, wobei es durch Anwendung der sehr vervollkommenen Kolonnenapparate (Coupier'sche Apparate) gelingt, die werthvolle Karbolsäure bis auf Spuren zurückzuhalten. Die bei 180—200° übergelenden Antheile bilden das rohe Kresol.

**Eigenschaften.** Frisch destillirt ist das Rohkresol eine farblose, lichtbrechende, ölarartige, beim Erhitzen völlig flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welcher an Karbolsäure und Kreosot erinnert. Das in den Handel kommende Kresol ist jedoch nur selten farblos, vielmehr in der Regel gefärbt und zwar weist es alle Schattirungen von gelblich bis dunkelbraun auf. Das unmittelbar nach der Destillation farblose Kresol nimmt die be-



schriebene Färbung in Folge der Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff nach einiger Zeit freiwillig an. Dieser Umstand ist nicht ohne Bedeutung und dürfte in der Praxis zu mannigfachen Unzuträglichkeiten Veranlassung geben. Sache des Apothekers wird es sein, das Publikum darüber aufzuklären, dass das Rohkresol unbeschadet seiner sonstigen Eigenschaften sehr verschiedene Färbung zeigen kann, wenn nicht etwa Fabrikanten, Drogisten und Apotheker sich in dem Bemühen vereinigen wollen, stets ein möglichst gleichgefärbtes Präparat an das Publikum abzugeben. Dies könnte in der Weise geschehen, dass man eine mittlere Färbung als „normale“ annähme und diese durch Mischen von dunklerem und hellerem Kresol darstellte.

In Wasser ist das Kresol sehr viel schwerer löslich als die ihm ähnliche Karbolsäure. Es löst sich erst in etwa 200 Th. Wasser von 15° C. Die Lösung ist in der Regel schwach getrübt, weil das Kresol, wie schon erwähnt wurde, immer noch kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen enthält. Das Kresol selbst ist gegen Lackmus neutral; seine wässrige Lösung ist gegen Lackmus entweder neutral oder sie reagirt schwach sauer. Wenn das Arzneibuch das neutrale Verhalten hervorhebt, so ist zu beachten, dass dies im beschreibenden Theile geschieht. Es würde bei diesem Rohprodukt widersinnig sein, es etwa deswegen zu beanstanden, weil seine wässrige Lösung schwach sauer reagirt. In Alkohol sowie in Aether ist das Kresol leicht und klar löslich, weil diese Lösungsmittel auch die vorhandenen Kohlenwasserstoffe in Lösung überführen. Das specifische Gewicht wechselt, da es sich ja keineswegs um ein Produkt von stets gleicher Zusammensetzung handelt; in der Regel ist es bei 15° C. etwa = 1,055. Ebenso wenig zeigt das Rohkresol einen bestimmten Siedepunkt, vielmehr gehen die Handelspräparate zwischen 180—200° über.

In seinen chemischen Eigenschaften zeigt das Kresol grosse Aehnlichkeit mit der Karbolsäure. Zunächst wird die wässrige Lösung durch Eisenchlorid ebenfalls blauviolett gefärbt, ferner entsteht auch durch Bromwasser eine Fällung. Es löst sich weiter in Natronlauge auf zu dem in Wasser löslichen Kresolnatrium,  $C_6H_5ONa$ . Dieses Salz hat die Eigenschaft, einen Ueberschuss von Kresol in wässriger Lösung zu erhalten (Solutol).

Das Kresol ist zwar nicht leicht entzündlich; wird es jedoch an der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt alsdann mit leuchtender, stark russender Flamme. Bringt man unverdünntes Kresol auf die Haut, so ätzt es diese, aber nicht ganz so stark, wie unverdünnte Karbolsäure. Es empfiehlt sich, in solchem Falle das Kresol mit Fliesspapier abzuwischen und die betroffenen Stellen alsdann noch mit Weingeist abzuwaschen.

Bei der Oxydation giebt das Rohkresol ein Gemenge o-Oxybenzoësäure (Salicylsäure), m-Oxybenzoësäure und p-Oxybenzoësäure.

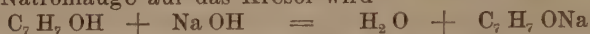
**Prüfung.** Abgesehen von der später folgenden Bestimmung des Gehaltes an Phenolen stellt das Arzneibuch folgende Anforderungen: Das Kresol sei gelblich bis gelbbraun, ferner klar und specifisch schwerer als Wasser. Ueber die Färbung haben wir uns schon unter Eigenschaften geäußert. Trübung könnte durch zu hohen Wassergehalt bedingt werden. Zu diesen Forderungen kann noch die hinzugefügt werden, dass das Kresol auch in der Hitze völlig flüchtig sein muss und beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen darf. Das Arzneibuch giebt nun noch folgende Prüfungsanweisung:

Man bringt in einen graduirten Messcylinder mit Glasstopfen 10 ccm Rohkresol, 50 ccm Natronlauge, sowie 50 ccm Wasser und schüttelt gut durch. Die Flüssigkeit wird in Folge der stattfindenden chemischen Reaktion eine wahrnehmbare Selbsterwärmung zeigen und in den meisten Fällen klar sein. Denn selbst wenn mehr als Spuren von Naphthalin zugegen sein sollten, so lösen sich diese in der Kresolnatriumlösung auf und natürlich um so leichter, wenn diese warm ist. Aus diesem Grunde schreibt das Arzneibuch vor, dass sich aus der Flüssigkeit nach „längerem Stehen“ nur wenige Flocken abcheiden dürfen. Die letzteren würden voraussichtlich aus Naphthalin bestehen. Wie lange das

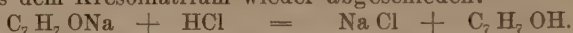
„längere Stehen“ dauern soll, ist nicht gesagt, indessen wird man sich mit 12stündigem Stehen wohl begnügen können.

Nach Verlauf dieser Zeit hat man sich zunächst zu vergewissern, dass sich nur wenige Flocken abgeschieden haben. Alsdann fügt man zu der Flüssigkeit vorsichtig und unter Bewegen des Messcyllinders 30 ccm Salzsäure und 10 g Natriumchlorid, schüttelt zum Schluss kräftig um (Vorsicht, damit der Stopfen nicht herausgeschleudert wird) und stellt nun den Messcyllinder unter Lüftung des Stopfens in ein Gefäss mit Wasser von Zimmertemperatur. Nachdem sich in der Ruhe die Kresolschicht von der wässerigen Flüssigkeit völlig getrennt hat, stellt man die Menge der abgeschiedenen Kresole fest. Dieselbe soll 8,5 bis 9 ccm betragen.

Der Mechanismus dieser Prüfung ist leicht verständlich: Durch die Einwirkung der Natronlauge auf das Kresol wird



wasserlösliches Kresolnatrium gebildet. Kleine Mengen Naphthalin bleiben in Lösung, grössere Mengen werden als flockige Ausscheidung ungelöst bleiben. Würden also grössere Mengen Naphthalin zu beobachten sein, so wäre das Rohkresol schon deshalb zurückzuweisen. Durch den Zusatz der Salzsäure wird das Kresol aus dem Kresolnatrium wieder abgeschieden:



Der Zusatz von Kochsalz geschieht in der Absicht, das Kresol, welches in reinem Wasser löslicher ist als in Salzlösung, „auszusalzen“ d. h. seine Löslichkeit herabzudrücken.

Schüttelt man von den abgeschiedenen Kresolen 0,5 ccm mit 300 ccm Wasser und fügt dann 0,5 ccm Eisenchloridlösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit, wie unter Eigenschaften beschrieben ist, blauviolette Färbung an.

Es empfiehlt sich, die Prüfung dadurch zu ergänzen, dass man 100 ccm des Kresols der Destillation unterwirft. Bei einem guten Präparat gehen bis 180° nur wenige Kubikcentimeter über, darunter 2 bis 3 ccm Wasser. Die Hauptmenge destillirt von 180 bis 200°. Nicht selten findet man Rohkresol, welches bis zu 10 Proc. Wasser gelöst enthält, und ein solcher Wassergehalt giebt sich bei der Destillation ohne Weiteres zu erkennen.

**Aufbewahrung.** Das Arzneibuch hat bezüglich der Aufbewahrung des rohen Kresols keine besonderen Vorschriften gegeben. Da jedoch das Kresol unter dem Einfluss von Luft und Licht stark nachdunkelt, so wird derjenige Apotheker, welcher Werth darauf legt, ein möglichst helles Präparat vorrätig zu halten, dieses in dunklen, möglichst gefüllten Flaschen aufbewahren. Ferner ist nicht ausser Acht zu lassen, dass das Kresol, wenn es auch an die Giftigkeit der Karbolsäure nicht entfernt heranreicht, immerhin auch nicht zu den absolut harmlosen Substanzen gehört. Man wird ihm daher seinen Standort mit einer gewissen Vorsicht anweisen und bei der Dispensation auf den Gefässen eine Signatur mit „Aeusserlich“ oder „Vorsicht“ befestigen.

**Anwendung.** Das rohe Kresol ist diejenige Substanz, welche bisher als „rohe Karbolsäure 100 procentig“ in den Preislisten der Drogisten geführt wurde.

Wie durch Koch, Laplace und C. Fränkel festgestellt wurde, sind die Kresole ausserordentlich wirksame Desinfektionsmittel, welche nicht blos weniger giftig sind als die Karbolsäure, sondern diese an Wirksamkeit noch übertreffen. Die Technik war dieser Erkenntniss instinktiv vorausgeeilt, indem sie das Kresol, welches zu sehr niedrigen Preisen abgegeben werden kann, zu einer Reihe von Desinfektionsmitteln verarbeitet, über welche sich unter *Liquor Cresoli saponatus* nähere Angaben finden.

Die 1–3procentige Lösung tödtet binnen kurzer Zeit die vegetativen Formen aller Mikroorganismen. Genauere Angaben lassen sich heute schwer machen, da die von den Bakteriologen publicirten Ergebnisse nicht hinreichend erkennen lassen, mit welchen Präparaten sie arbeiteten und welchen Kresolgehalt ihre Lösungen hatten.

In der Technik werden die rohen Kresole in ausgedehntem Maassstabe zum Imprägniren von Holz (Eisenbahnschwellen) verbraucht.

## Crocus.

Safran. *Crocus orientalis.* Stigmata Croci. Safran. Saffron.

Die gesättigt braunrothen Narben des *Crocus sativus*; sie sollen von kräftigem Geruche und gewürzhaftem, bitterem Geschmacke sein. In einem Gemische von 3 Th. Wasser und 1 Th. Ammoniakflüssigkeit aufgeweicht, erscheinen die Narben als durchschnittlich 3 cm lange, an einem Ende erweiterte, gezähnte und seitlich aufgeschlitzte Röhren. Die blassgelben Griffel, welche jeweilen 3 Narben tragen, dürfen nur in geringer Menge vorhanden sein.

100000 Th. Wasser werden beim Schütteln mit 1 Th. Safran rein und deutlich gelb. Bei 100° getrocknet, verlieren 100 Th. Safran nicht über 14 Th.; 100 Th. der entwässerten Probe hinterlassen beim Verbrennen höchstens 7,5 Th. Asche.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Die Verwendung des Safran als Arzneimittel ist eine sehr alte, er wird schon im Papyrus Ebers (16. Jahrh. v. Chr.) als solches genannt, doch stand sonst im Alterthum seine Verwendung als Farbe und Gewürz mehr im Vordergrund. Im Hohenlied Salomonis kommt er als Karkôm vor, mit welchem Ausdruck wahrscheinlich das griechische *κρόκος* und das lateinische *crocum* zusammenhängen. Der Name Safran ist aus dem Arabischen entlehnt, wo *saфра* gelb heisst. Die Araber haben sich die Ausbreitung des Safran nach Westen sehr angelegen sein lassen, im 10. Jahrhundert wird er in Spanien angebaut, von wo sich im Mittelalter ein grosser Theil des übrigen Europa damit versorgte. Daneben wird behauptet, dass die Safrankultur in England und Frankreich durch Kreuzfahrer eingeführt sei. Im Mittelalter blühte die Kultur besonders in Italien, Spanien und Oesterreich, so dass Safran nach dem Orient ausgeführt wurde. In Gâtinois wurde sie erst im 17. Jahrhundert eingeführt. — Fast ebenso alt wie die Verwendung des Safran ist die Gewohnheit, ihn zu verfälschen: Dioscorides und Plinius berichten darüber, und in Nürnberg wurden wiederholt Safrankrüger mit der gefälschten Waare verbrannt oder lebendig begraben, doch war daselbst gestattet, dem Centner  $8\frac{1}{3}$  Pfund „Feminell“ beizumengen.

**Abstammung.** *Crocus sativus* L. *a. aetumnalis* (Familie der Iridaceae, Unterf. d. Ixideae, Tribus der Croceae) hat einen von trockenen, faserigen Blattresten umhüllten Knollen, der zunächst eine Anzahl nicht grüner Niederblätter trägt, an die sich ein Büschel nach oben grüner, schmaler Blätter schliesst. Im Herbst erscheinen 1 bis 2 Blüten, von denen jede fast bis zur Länge der Perigonröhre von einer zweiblättrigen Scheide umhüllt ist. Blütenstiel bis 2 cm lang, Perigon 10 bis 15 cm lang, blass violett mit dunkleren Streifen, am Schlunde bärtig, die Abschnitte oblong, stumpf. Die 3 Antheren etwa halb so lang als der Saum des Perigons. Der Griffel etwas länger als die Röhre des Perigons, die 3 bis 3,5 cm langen Narben zwischen den Zipfeln des Perigons herabgebogen. Diese Narben bilden die Droge (Fig. 129). — Heimisch wahrscheinlich in Kleinasien, Vorderasien und Griechenland, vielleicht auch in Italien. Es wird angenommen, dass *Crocus Orsinii* Parlatores, *C. Thomasii*, *C. Cartwrightianus* die Stammpflanzen der kultivirten sind. (Genaueres über den Aufbau der Pflanze bei Flückiger, Pharmacognosie.)

**Kultur.** Ueber ältere Kultur ist unter *Geschichtliches* Einiges mitgetheilt. Jetzt werden die grössten Mengen in Spanien angebaut, namentlich in La Mancha, unweit Huelva, am Golf von Cadix, in der Provinz Albacete, im nördlichen Theile von Murcia, bei Novelda nordwestlich von Alicante, sowie auf den Inseln Palma und



Mallorca. Der Hauptmarkt für Spanien ist Valencia, während Alicante und Novelda wegen der häufigen Verfälschungen an Ruf eingebüßt haben. — Die nächstbedeutendste Kultur findet im französischen Arrondissement Pithiviers-en-Gâtinois, nördlich von Orléans statt. Die Ernte beträgt hier meist über 4000 kg, und man bezieht noch spanischen Safran dazu, um ihn dem französischen beizumengen. Von sehr geringer Bedeutung sind die Kulturen in Oesterreich, dessen Safran doppelt soviel werth war wie französischer, Schweiz, wo sich die Reste der früher ausgedehnten Kultur noch im Wallis finden, Griechenland (50–60 kg jährlich), Türkei, Italien (Appeninen), Kaschmir. Neuerdings in Pennsylvanien unternommene Versuche sollen gute Resultate ergeben haben.

In Gâtinois währt die Ernte im Oktober 2–3 Wochen und ist sehr mühsam, da die Blüten nur 2 Tage dauern, also möglichst bald nach dem Aufblühen gepflückt werden müssen. Man nimmt die Narben sofort aus den Blüten und trocknet sie auf einem Haarsiebe kurze Zeit über Kohlenfeuer. Zu einem Kilo trocknen Safrans sind 70–80 000 Blüten erforderlich. Diese mühsame Art der Einsammlung u. s. w. hat die Kultur an vielen Orten, wo sie sonst blühte, eingehen lassen.



Fig. 129. *Crocus sativus* L.  
1. Blühende Pflanze mit durchgeschnittenem Knollen. 2. Diagramm der Blüthe. 3. Geöffnete Kapsel. 4. Narbe. 5. Same. 6. Derselbe durchgeschnitten. (nach Karsten).

**Beschreibung.** Der Safran besteht in der besten Sorte aus den lose ineinander gewirten, satt braun-rothen Narben, von denen nicht allzuvieler noch vereinigt am oberen hellgelben Griffelende sitzen dürfen. In der trockenen Droge sind die Narben zusammengedrückt. Sie sind am unteren Ende heller gefärbt und dünn, am oberen Ende dunkelroth, rinnig, plattgedrückt, keilförmig erweitert, aufgeschlitzt, am Endrande kleingelappt, häutig, biegsam, zähe (Fig. 129). Der Geruch ist stark gewürzhalt, fast narkotisch, der Geschmack bitterlich gewürzhalt, etwas scharf. Die Gestalt tritt nach dem Aufweichen in Wasser, oder noch besser nach Vorschrift des Arzneibuchs unter einem Zusatz von Ammoniak, deutlich hervor.

Auf dem Querschnitt zeigt der Safran unter dem Mikroskop einen höchst einfachen Bau und ein zart zelliges, locker verbundenes Parenchym, beiderseits von einer wenig differenzirten Epidermis überzogen, in der Mitte spärliche kleine Gefäßbündel mit Spiroiden. Die Epidermis ist von einer Cuticula überzogen, die sich leicht ablöst. Schabt man in der Nähe des Saumes von einer in Wasser erweichten Narbe etwas von der Oberhaut ab, so werden die Papillen, die das gelappte Ansehen des Narbenrandes ausmachen, deutlich. (Fig. 129 u. 130.)

Die Zellen der Epidermis, also auch die Papillen, sind äusserst fein gekörnt. Alle Zellen enthalten den charakteristischen, feurig rothen, in dünnen Schichten guttigellen Farbstoff, der in der lebenden Narbe nach Molisch im Zellsaft gelöst ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung

stösst man häufig auf die runden Pollenkörner.

**Bestandtheile.** Crocin oder Polychroit ist der wichtigste Bestandtheil des Safrans, der Farbstoff, der seine Verwendung bedingt. Zu seiner Gewinnung erschöpft man den Safran erst mit Aether, dann mit Wasser, schüttelt den wässerigen Auszug mit Knochenkohle, die den Farbstoff aufnimmt. Die gewaschene und getrocknete Kohle wird darauf mit starkem Weingeist ausgekocht und filtrirt. Aus der alkoholischen Lösung resultirt das Crocin als spröde, gelblich braune Masse, löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in Alkohol und Aether. Schwefel- und Salpetersäure lösen es mit blauer Farbe, die nach einiger Zeit in braun übergeht, Salzsäure löst mit gelber Farbe.

Bleissig, Kalk- und Barytwasser zersetzen das Crocin in der Wärme in

Crocetin und Zucker<sup>1)</sup>. Formel des Crocins:  $C_{44}H_{70}O_{28}$ , des Crocetins:  $C_{34}H_{46}O_9$  (Kayser 1884). Ausser im Safran findet sich das Crocin in den chinesischen Gelbschoten und in der *Fabiana imbricata*. — In dem ätherischen Auszuge aus dem Safran findet sich Picrocrocine oder Safranbitter  $C_{38}H_{66}O_{17}$ . Es bildet prismatische Krystalle, die farblos sind und bitter schmecken. Kayser betrachtet es wie auch das Crocin als Glykosid. Bei seiner Spaltung wird Safranöl und Zucker erhalten. Das Safranöl hat die Formel  $C_{10}H_{16}$ , gehört zu den Terpenen.

Nach Koenig enthält der französische Safran: 14,45 Proc. Wasser, 13,58 Proc. stickstoffhaltige Substanz, 0,91 Proc. flüchtiges Oel, 8,03 Proc. Fett, 21,51 Proc.

Zucker, 41,89 Proc. stickstofffreie Extraktstoffe, 4,38 Proc. Holzfaser, 4,25 Proc. Asche. Ueber die Menge der Asche gehen die Angaben weit auseinander: Niederstadt erhielt aus reinem Orléans-Safran 5,84 Proc. Asche und 14 Proc. Wasser, aus bestem Barcelona-Safran 10,30 Proc. Asche und 16,70 Proc. Wasser; als ungenügend beanstandete Barcelona-Waare enthielt: I. 14,65 Proc. Asche und 15,80 Proc. Wasser, II. 13,80 Proc. Asche und 19,80 Proc. Wasser, III. 14,90 Proc. Asche und 17,60 Proc. Wasser. Kuntze fand bei einer grossen Anzahl Sorten den Aschengehalt von 4,48—6,69 Proc. schwanken. E. Schmidt konstatierte das Vorkommen von Aluminium in der Asche, er fand in 2 unverdächtigen Sorten aus Südfrankreich:

	I	II
Wasser (bei 100—105° getrocknet) . . . . .	9,66 Proc.	9,59 Proc.
Asche . . . . .	5,97 "	7,38 "
Bestandtheile, die in heissem Wasser löslich sind: 56,76 "	57,40 "	
$Al_2O_3$ . . . . .	0,115 "	0,123 "

Biel fand in unzweifelhaft reinem Safran 0,283 Proc. Thonerde. Im Allgemeinen wird man sagen können, dass die Forderung des Arzneibuches von 14 Proc. Wasser und 7,5 Proc. Asche eine nicht zu harte ist, wenn schon vereinzelt Safransorten mit mehr Asche vorkommen mögen. — Kuntze ermittelte die in Aether löslichen Bestandtheile als zwischen 3,54 Proc. und 14,40 Proc., die in Alkohol löslichen zwischen 46,86 und 52,42 Proc. schwankend.

**Handelssorten.** Je nach der Herkunft werden eine ganze Anzahl Sorten unterschieden; für den Handel haben nur die folgenden Bedeutung:

1. Oesterreichischer Safran, jetzt angeblich gar nicht mehr vorkommend, war früher der geschätzteste, da er nur aus Narben bestand.

2. Französischer oder Gâtinois-Safran, dem österreichischen wenig nachstehend und allein zum pharmaceutischen Gebrauch geeignet. Man unterscheidet in Frankreich selbst 2 Sorten: Safran d'Orange (à la mode), der durch künstliche Wärme getrocknet ist und eine besonders lebhaft Farbe hat, und Safran comtat, den an der Sonne getrockneten, weniger geschätzten. Der französische Safran ist häufig mit spanischem vermengt.

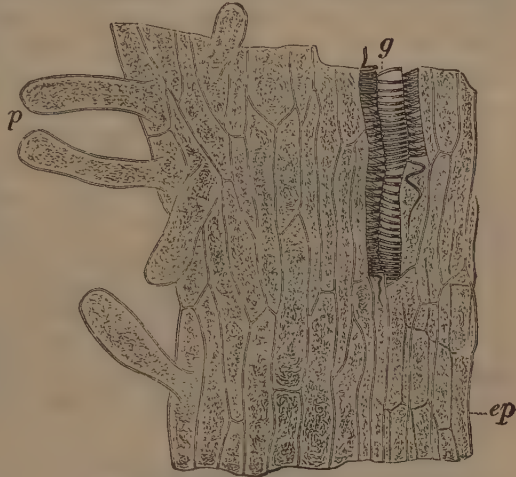


Fig. 130. Stückchen der Safrannarbe in der Flächenansicht. p die Papillen, g Spiralgefässe, ep Oberhaut. 300mal vergr. (nach Moeller).

<sup>1)</sup> Der früher Crocose genannte Zucker besteht nach E. Fischer ganz oder zum grössten Theil aus Dextrose.

3. Spanischer Safran, meist künstlich mit Fett überzogen, um ihm ein lebhafteres Ansehen zu geben; besonders die Alicantewaare soll fast immer verfälscht sein<sup>1)</sup>.

**Prüfung.** Ueber die vom Arzneibuch vorgeschriebene Bestimmung des Aschen- und Wassergehaltes ist bereits oben gesprochen worden. Ferner wird vorgeschrieben, dass 100 000 Th. Wasser durch 1 Th. Safran deutlich und rein gelb gefärbt werden, zum Beweise, dass dem Safran nicht ein Theil seines Farbstoffes entzogen worden ist. So einfach diese Vorschriften auch im Gegensatz zu den zahllosen vorgeschlagenen und eingeführten Methoden, Verfälschungen des Safrans nachzuweisen, sind, so reichen sie doch aus, einen guten Safran zu erkennen. Die Hauptsache ist eben, die Augen aufmachen und sich die Waare ganz genau ansehen, es muss dann schon eine sehr raffinierte Fälschung sein, der man nicht wenigstens bald auf die Spur kommt.

Während der Apotheker als Käufer einen solchen verdächtigen Safran einfach zurückweisen wird, ohne genöthigt zu sein, der Verfälschung weiter nachzugehen, kann er doch andererseits als gerichtlicher Experte leicht in die Lage kommen, über einen verfälschten Safran ein sicheres Urtheil abgeben zu müssen, und es ist deshalb nöthig, auf die **Verfälschungen** des Safrans etwas genauer einzugehen, ohne natürlich an diesem Orte eine erschöpfende Darstellung der sehr umfangreichen Materie geben zu können. Ausser den vom Arzneibuch angegebenen Prüfungen werden folgende angeführt: 1) 0,01 g des Safrans (kleingeschnitten oder gepulvert) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt dieselbe für kurze Zeit schön blau. Diese Blaufärbung wird durch das Crocin verursacht, kommt aber nicht diesem Körper allein zu, so dass man nur sagen kann, wenn die Färbung nicht oder nicht rein auftritt, so ist dem Safran ein anderer Körper substituirt oder beigemengt. 2) Chloroform mit Safran eine Minute geschüttelt, wird nur ganz schwach gelb gefärbt, während die meisten Verfälschungsmittel stark gelb färben. 3) Petroläther wird durch reinen Safran (ohne Griffel) gar nicht oder nur ganz schwach gelb gefärbt. 4) Ein mit Fett oder Glycerin bestrichener Safran macht zwischen Papier gedrückt Flecke.

Es sind in den letzten 10—15 Jahren viele Verfälschungen nachgewiesen worden und zwar einige derselben recht häufig:

1. Der Safran ist mit solchem gemengt, der seines Farbstoffes beraubt ist, oder besteht ausschliesslich aus solchem. Ein solcher Safran ist meist spröde und hat nicht die Färbekraft des reinen (vgl. Arzneibuch). Oft ist solcher extrahirte Safran wieder gefärbt mit „Rouge soluble“ (Sulfonatiumroccellin) (färbt Wasser röthlich orange).

2. Es sind dem Safran in zu grosser Menge die hellgelben Griffel und andere Theile der Safranblüthe beigemengt. Zerschnittene Blumenblätter, die Blüthenscheide und Staubgefässe erkennt man beim Einweichen, die letzteren, wenn man sie aufschlitzt, an den zahlreichen Pollenkörnern.

3. Der echte Safran ist mit Honig, Glycerin oder fettem Oele beschwert: giebt auf Papier Flecke.

4. Er ist ausserdem mit Zucker oder mineralischen Substanzen (25—30 Proc. schwefels. Baryt, 30 Proc. kohlens. Kalk, 23 Proc. Gips, Weizenmehl u. s. w.) beschwert. Solche Gewichtsvermehrungen sind bis zu 50 Proc. vorgekommen. Abspülen mit Wasser oder Aschenbestimmung. Meist ist der krustenförmige Ueberzug schon bei schwacher Vergrösserung zu sehen.

5. Die erwähnten hellgelben Griffel des Safran bildeten unter dem Namen Fe-minell einen besonderen Handelsartikel.

6. Es sind dem Safran die Narben anderer Safranarten beigemengt: sie sind meist kürzer. Die Narben von *Crocus vernus* sind vorn tutenförmiger und tiefer gekerbt,

<sup>1)</sup> Es erscheint nicht überflüssig, auf eine Anzahl Körper hinzuweisen, die ihrer gelben oder gelbrothen Farbe wegen ebenfalls den Namen *Crocus*, Safran oder dgl. führen oder führten. *Crocus Antimonii* und *metallorum* = *Stibium oxydatum fuscum*, *Crocus Martis adstringens*, *aperiens*, *vitriolatus*, verschiedene rothe Eisenoxyde, *Crocus Saturni* = *Minium*, *Crocus Salis* = *Aurum oxydatum*, *Crocus indicus* = *Rhiz. Curcumae*, *Azafrancillo de Mexico* = Wurzel der *Escobedia scabrifolia* L. (*Scrophularineae*), *Kap-Safran* = getrocknete Blüthen von *Lyperia crocea* Eckl. (*Scrophularineae*). *Açafras* = Orlean (Brasilien). Ferner würden hierher die noch zu erwähnenden Blätter von *Carthamus tinctorius* gehören.



die von *Crocus speciosus* sind gabelspaltig getheilt. Es fehlt diesen Narben das Färbvermögen.

7. Fasern gepökelten und geräucherten Rindfleisches erkennt man beim Aufweichen.

8. Gefärbte Strahlenblüthen von *Calendula officinalis* L. (Compositae), die geradezu als *unechter Safran* bezeichnet werden. Zur Färbung benutzt man dinitroresolsaures Natrium, Petroläther wird in wenigen Minuten intensiv gelb gefärbt. Die Fälschung ist beim Einweichen in Wasser leicht zu erkennen. Die Asche von *Calendula* ist intensiv grün.

9. Die Blüthen des „Saflor“ *Carthamus tinctorius* L., die auch in kleinen Kuchen allein einen Handelsartikel bilden. Sie sind ebenfalls beim Aufweichen zu erkennen: die Asche ist rothbraun gefärbt.

10. Andere zerschnittene Blüthen: *Papaver Rhoeas* L., *Punica granatum* L., *Scolymus Hispanicus* L., *Arnica montana* L.

11. Zerschnittene, mit Carmin gefärbte und mit Kalk beschwerte Blätter grasartiger Pflanzen (*Carex capillaris*?).

12. Mit einem Eosin-Azofarbstoff gefärbte Keimpflanzen einer Papilionacee (Wicke?).



Fig. 131. Narben von *Crocus sativus*

Fig. 132. Narben von *Crocus vernus*

(nach Planchon).

13. Würzelchen von Porrey (*Allium Porrum*).

14. Zerschnittene Zwiebelschalen.

15. Mit Gummi, Kreide und Carmin beschwerte Gramineenkeimlinge.

16. Ähnlich behandelte zerfaserte Algen (?)

17. Sandelholz.

18. *Curcuma*. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen gelben Fleck, der mit etwas Borax und Salzsäure braun wird und beim Betupfen mit Ammoniak in Blauschwarz übergeht.

19. Gelatinefäden, mit einem rothen Farbstoff getränkt.

Alle diese Verfälschungen sind bei unzerkleinertem Safran beobachtet; weit schwieriger ist es natürlich noch, bei einem gepulverten Safran zu einem sicheren Urtheil zu gelangen. Eine beliebte Manipulation ist es, den Safran zu trocknen und den Trockenverlust beim Pulvern durch Sandelholz zu ersetzen. Gepulverter Safran ist mit Capsicumpulver vermischt vorgekommen. Zur Nachweisung einer Verfälschung von gepulvertem Safran empfehlen Bietsch und Coreil folgendes Verfahren: Auf

eine kleine Menge des Pulvers, das man auf dem Objektträger ausgebreitet hat, bringt man einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, bedeckt mit dem Deckgläschen und betrachtet schnell bei schwacher Vergrößerung. Jedes Safranpartikelchen zeigt sich dann von einer blauen Zone umgeben, alle Stückchen, bei denen dieselbe fehlt, sind nicht Safran. Ferner bringt man zu einer Prise des Pulvers 10 ccm einer Mischung aus 1 Th. Essigsäure und 3 Th. Glycerin, lässt einige Augenblicke kochen, verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser, lässt absetzen und untersucht den Absatz unter dem Mikroskop. Alle Safranpartikelchen zeigen sich vollständig entfärbt, während z. B. Blüthenheile anderer Pflanzen die Farbe mehr oder weniger bewahrt haben. Da ferner der Safran keine Gerbsäure enthält, so darf auf Zusatz von Ferrisalzen zu einem wässrigen Auszug nur eine rothbraune Färbung auftreten.

Als *Safransurrogat* oder *chemischer Safran* sind verschiedene Gemenge im Handel, z. B. 4 Th. Weizenmehl, 2 Th. Safran, 2 Th. Curcuma, 1 Th. Sandelholz und etwas Gewürz. Am häufigsten kommt unter diesem Namen das nach Weyl giftige Dinitrokresolalkalium oder -ammonium vor. *Safran Algeri* ist ein Gemisch von Martiusgelb und Tropaeolin 000 No. 2 mit etwas Crocin. Auch sonst werden gelbe und orangefarbene organische Farbstoffe zur Verfälschung, besonders zum Auffärben der oben genannten Fälschungsmittel benutzt. Das Verhalten gegen Säuren und gegen Lösungsmittel lässt sie leicht erkennen.

**Aufbewahrung.** Man bewahrt den Safran vor Licht geschützt in Glas-  
hären oder Blechbüchsen auf. Das Pulver muss in gut verkorkte Gefässe  
gefüllt werden.

**Anwendung.** Der Safran wird als schmerz- und krampfstillendes, und als die Menstruation und Wehen antreibendes Mittel in Dosen von 0,1—0,3—1,0 g angewendet, äusserlich zu Umschlägen bei Entzündung von Drüsen, Panaritien u. s. w. In grossen Gaben, 5—15 g, bewirkt er Abortus.

Er ist in Substanz mehr Volksmittel, sonst Bestandtheil einiger Mischungen: Tct. Opii croc., Empl. Galbani crocat. etc. — In der Hauswirthschaft wird er hin und wieder zum Färben, aber nur selten noch (Wallis in der Schweiz, Mailand, England, Ostpreussen) als Gewürz angewendet.

## Cubebae.

**Kubeben.** Schwindelkörner. *Baccae s. Fructus Cubebae.* *Piper caudatum.*  
*Cubèbes, Poivre à queue. Cubebs.*

Die vor der Reife gesammelten, kugeligen, bis 5 mm Durchmesser erreichenden Früchtchen der *Cubeba officinalis*. Die dunkel-graubraune, runzelige, 0,25 mm dicke Fruchtwand ist in ein gegen 1 cm langes, kaum 1 mm dickes Stielchen ausgezogen; am Scheitel zeigt die Frucht 3—5 oft undeutliche Narbenlappen. Die helle, zerbrechliche, innere Fruchtschicht schliesst einen einzigen, nur an ihrem Grunde befestigten, gewöhnlich eingeschrumpften Samen ein. Kubeben schmecken durchdringend gewürzhalt, nicht scharf, aber zugleich etwas bitterlich.

Die Stiele des Fruchtstandes sind zu beseitigen.

**Geschichtliches.** Die früheste sichere Kenntniss der Kubeben verdanken wir den Arabern, bei denen sie „*Kababah*“ hiessen. Masudi (10. Jahrhundert) wusste, dass sie von Java stammen. Der heiligen Hildegard (13. Jahrhundert) waren sie als *Cubebo* bekannt. Der Strauch wurde 1781 durch den jüngeren Linné bestimmt. Neben der Verwendung als Arzneimittel benutzte man sie vielfach als Gewürz, was ihrer Ausbreitung sicher besonders förderlich gewesen ist. Zu Anfang des 19. Jahrhunderts

waren sie in Vergessenheit gerathen und englische Aerzte lernten sie auf Java von Neuem kennen. — Cubebenöl findet sich 1582 auf der Frankfurter Messe. Das Cubebin stellten Soubeiran und Capitaine zuerst 1839 dar.

**Abstammung.** *Piper Cubeba* L. fil., syn.: *Cubeba officinalis* Miq. (Familie der Piperaceae), der Cubebenpfeffer, ist ein bis 6 m hoch kletternder holziger Strauch mit gabelig verzweigten Aesten, der an den verdickten Knoten kurzgestielte, lederige, am Grunde schieferzförmige, kahle Blätter trägt. Die Blüthen sind zweihäusig. Die männlichen Pflanzen haben schlanke, walzenförmige Aehren mit schildförmigen Deckblättern, auf deren Innenseiten 2 oder 3 Staubgefäße sitzen. Die weiblichen, dickeren Aehren tragen die nackten Fruchtknoten in der Achsel eiförmig abgerundeter Deckblätter. (Ueber den Aufbau der Pflanze vgl. Müller, Medicinalflora, S. 276.) (Fig. 133.)



Fig. 133. *Piper Cubeba* L. fil. (nach Baillon).

Die Pflanze ist sicher heimisch auf Java, vielleicht auch auf Sumatra und Borneo. Man pflanzt sie gern in den Kaffeepflanzungen an, wo sie sich an den Bäumen, die den Kaffeebäumen Schatten geben sollen, in die Höhe rankt. Man kultivirt sie auf Java im Osten der Insel, im Süden in den Residentien Bagelen und Banjoemaas, im Norden bei Soebang und Krawang, im Nordwesten in der Residentie Bantam und im Süden Sumatras. Neuerdings wird sie auch auf den Antillen und in Afrika in Sierra Leone gepflanzt, vorausgesetzt, dass die afrikanische Pflanze wirklich die *Cubeba* und nicht *Cubeba Clusii* ist.

**Beschreibung.** Man sammelt die Cubeben vor der Reife, sie sind alsdann kugelig, von ungefähr 5 mm Durchmesser, oft am Grunde eingefallen, sehr



wenig zugespitzt. Nach dem Trocknen sind sie durch Einschrumpfen der fleischigen Fruchtwand runzelig, graubraun oder schwärzlich, häufig aschgrau, bereift. Sie bilden dann 5 mm im Durchmesser haltende, kugelige, in den bis 1 cm (oft aber kürzer) langen stielartigen Fortsatz ausgezogene Körner, die an der Spitze oft Reste der Narbenlappen erkennen lassen. Die Schale ist etwa 0,5 mm dick, ihr Endocarp ist sklerosirt. Sie umschliesst einen meist unentwickelten, geschrumpften, nur an der Basis angewachsenen Samen. Ist der Same entwickelt, so erkennt man im obersten Theile des Perisperms das kleinere, hellgefärbte Endosperm mit dem Embryo. In der Droge ist der Same meist zu einer schwarzen, formlosen Masse geschrumpft.

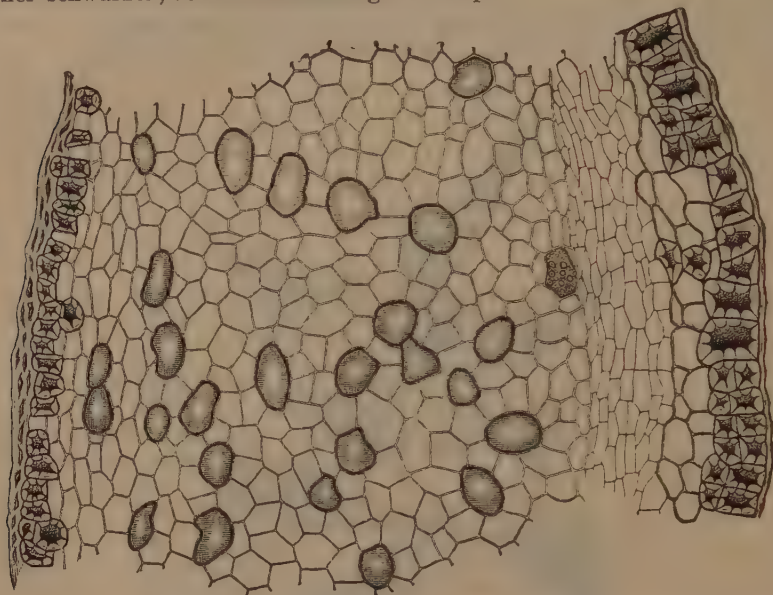


Fig. 134. Querschnitt durch das Pericarp der Cubebe. In der mittleren Parthie zahlreiche Sekretbehälter.

In den zunächst der Epidermis gelegenen Schichten sind zahlreiche Zellen zu kleinen, stark verdichteten Steinzellen umgewandelt, die eine fast zusammenhängende Schicht bilden. Das zartwandige Mesocarp führt feinkörnige Stärke, fettes Oel und hier und da Kryställchen, ausserdem noch in besonderen grösseren Räumen ätherisches



Fig. 134a. Längsschnitt durch eine Cubebe.

Oel. Das Endocarp, die Steinschale, besteht aus grossen, stark verdickten, porösen Steinzellen, an welche sich noch eine Lage ganz zusammengefallener Zellen anschliesst. Die die Samenschale bildenden zwei Zellschichten sind stark zusammengefallen. Das Gewebe des Samens enthält Stärke in grossen, aus unzähligen Theilkörnchen zusammengesetzten Körnern, ebenfalls kleine Krystalle und Oel in grossen Sekretzellen. Der Inhalt derselben, sowie derjenigen der Fruchtschale, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure in Folge des Gehaltes an Cubebin intensiv roth, welch letzteres auch zuweilen in nadelförmigen Krystallen zu erkennen ist. Die Cubeben riechen eigenthümlich und schmecken gewürzhaft, etwas bitter. (Fig. 134.)

**Bestandtheile.** Sie enthalten 10 bis 18 Proc. ätherisches Oel, spez. Gewicht: 0,910—0,930. Dasselbe ist von grünlichgelber Farbe und liefert bei der fraktionirten Destillation nach einem farblosen und einem gelblich gefärbten Antheile in schön blau gefärbtes Oel. *Schimmel & Co.* (1892) fanden im Cubebenöl zwei Kohlenwasserstoffe *Dipenten* und *Cadinen* auf und ein Stearopten: *Cubebencampher*, das sich auch aus älterem Oel beim Abkühlen in Krystallen abscheidet (Schmelzpunkt 66,5°).

**Cubebin.** Zu etwa 2,5 Proc. in den Cubeben enthalten. Zur Darstellung wird der beim Behandeln des gereinigten Cubebenharzes mit Kalilauge unlöslich gebliebene Rückstand wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Feine weisse Nadeln oder Blättchen ohne Geruch, in alkoholischer Lösung bitter schmeckend. Schmelzpunkt 125°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem wenig löslich. In 76 Th. absolutem Alkohol bei 20° löslich, in solchem von 0,85 spez. Gewicht in 140 Th., in Aether bei 12° in 26,6 Th. löslich. Löslich ferner in Essigsäure, Chloroform, flüchtigen und fetten Oelen. Formel  $C_{10}H_{10}O_3$ . Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  wird Piperonylsäure  $C_8H_6O_4$  gebildet. Schaer fand, dass das Cubebin alkaloidähnliche Reaktionen giebt und konstatierte besonders gewisse Aehnlichkeiten mit dem Veratrin, Digitalin, Aconitin und Morphin. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön rother Farbe, ebenso beim Zusammenreiben mit Phosphorsäureanhydrid.

**Cubebensäure.** 1,7 Proc. vom Gewicht der Cubeben. Formel:  $C_{13}H_{14}O_7$  (Schmidt),  $C_{25}H_{30}O_7 \cdot H_2O$  (Schulze). Eine weisse, harzartige, bei 56° schmelzende Masse, die sich an der Luft bräunt. Fast geschmacklos, von wenig saurer Reaktion. Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Ammoniak und Kalilauge. Bildet amorphe Salze, von denen die der Alkalimetalle in Wasser löslich sind. Die Salze der Erdalkalimetalle und schweren Metalle entsprechen der Formel:  $C_{13}H_{12}M_2O_7$ . Concentrirte Schwefelsäure löst mit carmoisinrother Farbe, die neutrales Kaliumchromat in Grün verwandelt. — Die Cubeben enthalten 5,45 Proc. Asche (Warnecke).

**Prüfung, Verwechslungen und Verfälschungen.** Das Arzneibuch verlangt, dass häufig beigemengte Bruchstücke der Stiele des Fruchtstandes entfernt werden.

Es giebt in Indien eine Anzahl Formen von *Piper Cubeba*, deren Früchte im Aussehen und Bau (s. oben) von den echten nicht oder kaum abweichen, die sich aber bezüglich der Bestandtheile von den echten, die man auf Java als: Rinoe Katönjar bezeichnet, offenbar sehr wesentlich unterscheiden, so färben sie sich in Folge der Abwesenheit von Cubebin und auch wohl Cubebensäure mit konc. Schwefelsäure nicht roth. Der Apotheker sollte die eingekauften Cubeben, ganz besonders aber das Pulver, stets nach dieser Richtung prüfen, indem wenigstens eine Frucht im Mörser zerrieben und mit Schwefelsäure übergossen wird. Nur solche, die die Säure dann schön roth färben, sollten verwendet werden. Es ist Thatsache, dass seit etwa 10 Jahren, abgesehen von fremden Früchten, andere Piperaceenfrüchte (s. das Folgende) in Masse als Cubeben in den Handel kommen. Z. B. bestanden aus zuverlässiger Quelle bezogene Cubeben aus 90 Proc. der Früchte von *Piper Lowong* Blume, weniger wie 1 Proc. echten Cubeben und einigen Proc. *Rhamnus*früchten.

Reife Cubeben. Grösser, Samen besser ausgebildet, weniger runzelig. Geruch schwächer.

Bezüglich der Substitutionen und Verfälschungen ist im Einzelnen Folgendes zu bemerken:

a) Früchte aus fremden Familien.

*Evodia rutaecarpa* (Rutaceae) Frucht fünffächerig.

*Daphnidium Cubeba* Lour. (Lauraceae). Die Frucht enthält einen Samen mit zwei dicken Kotyledonen.

*Embelia Ribes* Burn. (Myrsinaceae). *Myrtus Pimenta* L. (Myrtaceae) (Fig. 135).

Die *Rhamnus*früchte sind bereits oben erwähnt (Fig. 139). Auch die Früchte von *Daphne Mezereum* L. werden als Verfälschung genannt (Fig. 136).

b) Piperaceenfrüchte.

1) ohne stielartigen Fortsatz.

Früchte von *Piper nigrum* L. (Fig. 138).

Von Vogl (Pharmaceut. Post 1894, No. 41) beschriebene, sogen. *Karbauw-Beeren*, ohne sklerotische Zellen im Pericarp.

2) Früchte mit stielartigem Fortsatz.

a) die innere sklerotische Schicht fehlt, die Partie unter der Epidermis zeigt zahlreiche Steinzellen: *Keboë-Cubeben* von *Piper mollissimum* Blume.

β) es fehlt die äussere wie innere Steinzellenschicht:

x. afrikanische Arten: *Piper Clusii* P. C., *Piper guineense* Schum.

x x. asiatische Arten: *Piper Lowong* Bl., *Piper silvestre* Lam., *Piper caninum* Dietr.

γ) im Allgemeinen vom Bau der echten Cubebe, d. h. mit äusserer und innerer Steinzellenschicht.

*Piper ribesoides* Wallich. mit Lücken im Parenchym des Endocarps.

*Piper crassipes* Korth. (Great false cubeb.), wie vorige mit Schwefelsäure gelb.

*Piper sumatranum* DC, wie die vorigen.

δ) innere und äussere Steinzellenschicht, vereinzelte Steinzellen oder Gruppen solcher im ganzen Pericarp., die am stärksten sklerosirte Sorte.

*Padang-Cubeben* von unbekannter Abstammung.

(cf. *Peinemann*, Arch. d. Ph. 1895. *Dewèvre*, Ann. publ. par la Soc. roy. des sc. méd. et nat. de Bruxelles III. 1894.)



Fig. 135. Früchte von *Myrtus Pimenta* L. b vertikaler Durchschnitt einer 2samigen Frucht, c Querschnitt einer einsamigen Frucht.



Fig. 138. Frucht von *Piper nigrum* L. b Querschnitt.

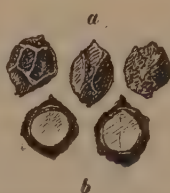


Fig. 136. Früchte von *Mezereum*, b vertikal gespalten.



Fig. 137. a *Cubeba*, b im Längsschnitt, c im Querschnitt.



Fig. 139. Frucht von *Rhamnus cathartica* L.

**Aufbewahrung.** Die Cubeben werden in gläsernen oder weissblechenen Gefässen an einem trockenen Orte aufbewahrt.

Das Pulvern der Cubeben ist wegen des Gehalts derselben an öligen und harzigen Stoffen eine schwierige Arbeit. Es genügt, sie in mittelfeines Pulver zu verwandeln, wobei man noch genöthigt ist, sie nach dem Zerstossen mit den Händen durch das Sieb zu reiben. Alte gelegene Waare lässt sich zwar leichter und feiner pulvern, dürfte aber zu medicinischen Zwecken nicht anwendbar sein. Ein Trocknen der Cubeben bei einer über die mittlere Temperatur weit hinausgehenden Wärme vor dem Pulvern ist nicht empfehlenswerth. Uebrigens soll man nicht zu viel des Pulvers vorrätzig halten, weil sein flüchtiges Oel in kurzer Zeit verharzt.

**Anwendung.** Die Cubeben wirken als Stimulans, Anticatarrhale und Antiblemnorrhagicum. Der widrige Geschmack und die reizende Wirkung auf die Magenschleimhaut erzeugen Ekel, Erbrechen, Leibschmerz, Durchfall und zuweilen Fieber und Ausschlag, doch fragt es sich, ob nicht Manches davon auf Rechnung beigemengter anderer Früchte zu setzen ist. (Manche solcher Erscheinungen werden den Früchten von *Daphnidium Cubeba* (s. o.) auf Rechnung gesetzt.) Dosis 1,5—3,0—4,0, drei bis vier Mal täglich. Von den Bestandtheilen ist das Cubebin unwirksam, über die Wirkung des Cubebenöles sind die Ansichten getheilt, dasselbe findet sich im Harn nicht als solches, sondern nur im verharzten Zustande wieder. Der wirksamste Bestandtheil ist die Cubebensäure, die bei Gesunden häufiges Aufstossen, Blähungen, Wärmegefühl, geringe Zunahme der Pulsfrequenz und Körpertemperatur, stark vermehrte Harnsäureausscheidung in dem unter Harnzwang und Brennen entleerten Urin verursacht. Sie findet sich, wenn auch in geringer Menge im Urin und im Stuhlgang wieder. — Als Volksmittel nimmt man sie gegen Kopfschmerzen, daher der Name „Schwindelkörner“.

Man nimmt sie als Pulver in Pillen oder in Gestalt des Extrakts.



## Cuprum aluminatum.

**Kupferalaun.** Alumen cupricum. Heiligenstein. Lapis divinus. Lapis ophthalmicus.  
Pierre divine. Eye-stone.

16 Th. Kali-Alaun, 16 Th. Kupfersulfat, 16 Th. Kaliumnitrat werden in fein gepulvertem Zustande gemischt und durch mässiges Erhitzen in einer Porzellanschale geschmolzen, worauf man diese vom Feuer entfernt, eine vorher bereitete Mischung von 1 Th. mittelfein gepulvertem Kampher mit 1 Th. fein gepulvertem Kali-Alaun durch Rühren beimengt und das Ganze in eine Stäbchenform oder auf eine kalte Platte ausgiesst und in letzterem Falle die erkaltete Masse in Stücke zerbricht.

Hell-grünlichblaue, nach Kampher riechende Stücke oder Stäbchen, welche in 16 Th. Wasser bis auf einen geringen, vor der Abgabe der Lösung durch Filtriren zu entfernenden Rückstand von Kampher löslich sind und in der Masse ungleichartige Theile nicht erkennen lassen sollen.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

**Geschichtliches.** Dieses Mittel wurde von dem französischen Augenarzte St. Yves zu Anfang des vorigen Jahrhunderts in den Arzneischatz eingeführt und fand unter der Bezeichnung *Lapis divinus St. Yves*, *Pierre divine de St. Yves* bis in die Mitte dieses Jahrhunderts ausgebreitete Verwendung in der Augenheilkunde.

**Darstellung.** Die *gepulverten krystallisirten Salze* werden vorher in einem Mörser gut gemischt, darauf in einer Porzellanschale oder in einem porzellanenen Kasserol bei gelinder Wärme (wenig über 100°), am besten über einer Weingeistflamme zusammengeschmolzen; die Mischung aus Kampher und Alaunpulver wird nun zugesetzt, mit einem angewärmten Glasstabe gut umgerührt und dann die flüssige Masse in eine vorher angewärmte und schwach geölte Stäbchenform oder aber auf eine kalte Porzellan- oder Steinplatte ausgegossen; in letzterem Falle zerbricht man die erkaltete Masse in Stücke, bewahrt die Hauptmenge als solche auf, einen kleineren Theil zerreibt man zu feinem Pulver.

**Eigenschaften.** Der Kupferalaun bildet hellgrünlich-blaue, stark nach Kampher riechende Stücke oder Stäbchen, welche in 16 Th. Wasser bis auf einen geringen, vor der Abgabe der Lösung durch Filtriren zu entfernenden Rückstand von Kampher löslich sind und in der Masse ungleichartige Theilchen nicht erkennen lassen. Die Lösung ist bläulich-grün und muss nach Kampher riechen. Beim Lösen des Kupferalauns wird man gut thun, denselben im Mörser mit Wasser anzureiben, um möglichst viel Kampher in Lösung zu bringen.

**Aufbewahrung.** Der Kupferalaun wird neben anderen Kupferpräparaten in gut schliessenden Gefässen vorsichtig aufbewahrt.

**Anwendung.** In filtrirter Lösung wird der Kupferalaun hauptsächlich zu Augewässern (0,1:10—50), aber auch zu Injektionen als Adstringens verwendet. In Substanz, bez. in Form der Stifte benutzt man ihn als mildes Aetzmittel.

Der Verkauf von Kupferalaun zu Heilzwecken ist nur in Apotheken gestattet.

## Cuprum sulfuricum.

**Kupfersulfat.** Reiner Kupfervitriol. Schwefelsaures Kupferoxyd. Krystallisirtes Cuprisulfat. Cuprum sulfuricum purum. Sulfate de cuivre. Sulphate of copper.

Blaue, durchsichtige Krystalle, in trockener Luft wenig verwitternd, löslich in 3,5 Th. kaltem und 1 Th. siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag, mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse eine klare, tiefblaue Flüssigkeit.

Wird das Kupfer aus einer wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so darf das farblose Filtrat nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit nicht gefärbt werden und nach dem Abdampfen einen feuerbeständigen Rückstand nicht hinterlassen.

Vorsichtig aufzubewahren. Grösste Einzelgabe 1,0 g.

**Geschichtliches.** Kupfervitriol war schon den alten Griechen bekannt. In grosser Menge wurde er auf der Insel Cypern gewonnen, weshalb er den Namen „Cyprischer Vitriol“ erhielt. Galenus erkannte die Bestandtheile des Kupfervitriols. Glauber (1648) kochte zur Darstellung des Kupfervitriols Kupfer mit Schwefelsäure.

Die **Darstellung** von reinem Kupfersulfat durch Umkrystallisiren von rohem Kupfervitriol ist nicht zu empfehlen. Der käufliche Kupfervitriol enthält als Verunreinigungen — von Calcium- und Natriumsulfat abgesehen — die Sulfate des Eisens, Zinks, Nickels und Magnesiums. Von diesen letzteren ist er durch blosser Krystallisation nicht zu trennen, da die genannten Sulfate die Eigenschaft haben, mit dem Kupfersulfat zusammen zu krystallisiren. Dabei ist folgendes Verhalten interessant:

Ist in einer Lösung das mit 5 Mol.  $H_2O$  krystallisirende Kupfersulfat im Ueberschusse, so zwingt dasselbe die sonst mit 7 Mol.  $H_2O$  krystallisirenden Sulfate von Fe, Zn, Ni, Mg gleichfalls mit 5 Mol.  $H_2O$  zu krystallisiren.

Sind jedoch die Sulfate von Fe, Zn, Ni, Mg dem Kupfersulfat gegenüber im Ueberschusse, so zwingen diese ihrerseits das Kupfersulfat, mit 7 Mol. Wasser zu krystallisiren.

Man geht daher zur Darstellung von reinem Kupfersulfat direkt vom metallischen Kupfer aus und benutzt nachstehende Methoden:

a) 200 g Kupferblechschnitzel<sup>1)</sup> werden in einem Kolben mit 900 g concentrirter Schwefelsäure im Sandbade oder auf einem Gasofen erhitzt. Das entweichende Schwefeligsäuregas kann nach dem Waschen in 4 Litern kaltem Wasser aufgefangen werden (als wässrige schweflige Säure) oder aber man lässt es ins Freie entweichen. Die Operation ist unter einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien vorzunehmen, vor dem Einathmen des Schwefeligsäuregases hat man sich zu hüten.

Nach der Gleichung



wird das Kupfer durch die Schwefelsäure in Kupfersulfat verwandelt, welches als bläulich-weisser Krystallbrei in dem Kolben hinterbleibt. Nach dem Erkalten bringt man den gesammten Rückstand in eine Porzellanschale und spült mit 1 Liter heissem Wasser nach. Die heisse Flüssigkeit versetzt man mit soviel concentrirter Salpetersäure

<sup>1)</sup> Bez. Abfälle oder Drehspähne aus Kupfer von Kupferschmieden oder Kupferstechern. An Stelle von 200 g Kupferblechschnitzeln kann man auch 300 g Kupferhammerschlag anwenden.

(30—40 g), bis eine klare Lösung entstanden ist, und filtrirt diese durch ein Faltenfilter in eine Schale. Die beim Stehen sich absetzenden grossen, weisslichen Krystalle werden in 500 g heissem Wasser gelöst; durch gestörte Krystallisation erhält man ein Krystallmehl, welches nach dem Absaugen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Die Auflösung des Kupfers in concentrirter Schwefelsäure erfolgt allerdings nach der eben angegebenen Gleichung. Zugleich aber wird ein Theil des Schwefeldioxydes noch weiter reducirt, wodurch sich Schwefelkupfer bildet, welches durch den Zusatz von Salpetersäure wieder zerlegt werden soll. Die Ausscheidung des Kupfersulfates erfolgt in den beiden ersten Phasen als weisses bez. bläulich-weisses Pulver, weil Kupfersulfat aus concentrirte Schwefelsäure enthaltender Lösung wasserfrei (weiss), aus verdünnter Schwefelsäure wasserarm (bläulich) sich abscheidet.

Hat man für die hierbei entstehenden grossen Mengen schwefliger Säure keine Verwendung, so schlägt man zweckmässig die folgende Methode ein.

b) 10 Th. Kupferschnitzel werden mit 30 Th. Wasser übergossen, dazu ein erkaltetes und filtrirtes Gemisch von 16 Th. engl. Schwefelsäure und 32 Th. Wasser gegeben. Man fügt nun in kleinen Antheilen 27 Th. Salpetersäure hinzu und erwärmt inzwischen allmählich, schliesslich bis zum Sieden. Nach erfolgter Auflösung des Kupfers, welche nach der Formel



geschieht, filtrirt man noch heiss und erhält natürlich nach dem Erkalten jetzt direkt die wasserhaltigen Kupfersulfatkrystalle. Das aus den Mutterlaugen zu gewinnende Kupfersulfat verbraucht man sowohl bei a) wie bei b) als rohen Kupfervitriol.

In sehr handlicher Form lässt sich das Kupfersulfat gewinnen, wenn man die heiss gesättigte wässrige Lösung des reinen Salzes in ein 3—4faches Volumen Alkohol unter Umrühren hineinfltrirt. Man erhält es dann als krystallinisches Pulver, welches nach dem Absaugen an der Luft getrocknet wird.

**Eigenschaften.** Das reine Cuprisulfat bildet durchscheinende, lasurblaue, schiefrhombische Krystalle von widerlichem, metallischem Geschmacke, an der Luft allmählich oberflächlich verwitternd, löslich in 3,5 Th. kaltem oder 1 Th. siedendem Wasser, unlöslich in Weingeist. Seine Formel ist  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , das Mol.-Gew. 249,4. Die wässrige Lösung reagirt sauer und fällt Eiweiss. Das gepulverte Salz ist blauweiss. Durch Erhitzen bis 100° C. verliert das Kupfersulfat 4 Mol. Krystallwasser, bei 200° wird es völlig entwässert und bildet ein weisses Pulver,  $\text{CuSO}_4$ , welches begierig Wasser aus der Luft oder anderen Medien (Weingeist) aufnimmt unter Uebergang in das krystallisirte wasserhaltige, blaue Salz. In gelinder Glühhitze wird es nicht zersetzt, in starker Rothglühhitze entweichen Schwefelsäure, Schwefligsäure sowie Sauerstoff, und Cuprioxyd bleibt als Rückstand.

**Prüfung.** Als Identitätsreaktionen sind anzusehen: Die saure Reaktion der wässrigen Lösung, der in letzterer durch Baryumnitrat entstehende weisse Niederschlag von Baryumsulfat und die Blaufärbung mit Ammoniak. Bezüglich der letzteren ist zu bemerken, dass auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer konc. Kupfersulfatlösung zunächst ein basisches Kupfersulfat ausfällt, welches sich erst in einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit und zwar unter Bildung der Verbindung Cuprisulfat-Ammoniak  $= \text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3$  mit blauer Farbe löst, weshalb ein Ueberschuss von Ammoniak zum Gelingen dieser Reaktion unbedingt erforderlich ist. Es könnte noch hinzugefügt werden, dass die wässrige Lösung mit Kaliumferrocyanid einen rothen Niederschlag, bezw. eine rothe Färbung von Kupferferrocyanid  $\text{FeCy}_6\text{Cu}_2$  giebt.

Von Verunreinigungen wird auf die das käufliche Kupfersulfat in der Regel begleitenden fremden Sulfate Rücksicht genommen:

Man löst 1 g Kupfersulfat in 20 ccm Wasser, setzt 2 Tropfen Salzsäure hinzu und fällt das gesammte Kupfer durch 15 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas aus. Hierauf filtrirt man und theilt das Filtrat in zwei Hälften. Die eine Hälfte versetzt man mit Ammoniakflüssigkeit bis zur



deutlich alkalischen Reaktion. Da das Filtrat noch Schwefelwasserstoff gelöst enthält, so würde bei Gegenwart von Eisen ein schwarzer Niederschlag von Eisensulfid  $\text{FeS}$ , bei Gegenwart von Zink ein weisser Niederschlag von Zinksulfid  $\text{ZnS}$  entstehen. Man sehe sich jedoch vor, dass durch den Schwefelwasserstoff auch alles Kupfer ausgefällt worden ist.

Aus der zweiten Hälfte des Filtrates verjagt man zunächst den Schwefelwasserstoff völlig durch mehrere Minuten fortgesetztes Erhitzen bis zum Sieden. Die vom Schwefelwasserstoff befreite, event. filtrirte Lösung dampft man in einer Platinschale ein und erhitzt den aus Schwefelsäure bestehenden Rückstand zur schwachen Gluth. Er muss unter Verbreitung schwerer weisser Dämpfe völlig flüchtig sein; ein Rückstand könnte von Eisensulfat, Nickelsulfat, Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Natriumsulfat herrühren.

Eine maassanalytische Bestimmung des Kupfergehaltes lässt sich sehr leicht in der Weise ausführen, dass man 0,2–0,3 g Kupfersulfat in 20 ccm Wasser auflöst, 1–2 g Jodkalium hinzufügt und nun das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  Natriumthiosulfat misst. Da die Reaktion nach der Gleichung



verläuft, so entspricht 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Natriumthiosulfatlösung = 0,02494 g Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ).

**Anwendung.** Die löslichen Kupfersalze wirken auf die Schleimhäute adstringirend, fällen die Schleimstoffe und coaguliren das Eiweiss des Blutes und der thierischen Säfte. Daher wirken die Kupfersalze adstringirend, blutstillend und ätzend. Innerlich genommen wirken sie brechenerregend und nervenuntstimmend. In starken Gaben wirken sie giftig und selbst tödtlich. Gegenmittel sind Eiweiss, Eisenpulver, Schwefel-eisen, Blutlaugensalz. Man giebt das Kupfersulfat zu 0,004–0,025 g bei passiven Blutungen, Epilepsie, Veitstanz und anderen Nervenleiden, als Brechmittel zu 0,05–0,1–0,2 g 4–5 mal innerhalb einer Stunde. Das Arzneibuch giebt als stärkste Gabe 1 g an, womit es die Gabe als Brechmittel präcisirt.

Aeusserlich dient das Kupfersulfat in verdünnten Lösungen als adstringirendes Mittel bei mannigfachen Entzündungen der Schleimhäute, in Substanz als Aetzmittel, namentlich in der Form der Kupferstifte. In der Analyse wird Kupfersulfat zur Bestimmung des Eiweisses (nach Ritthausen) und zur Bestimmung des Zuckers (nach Fehling) benutzt.

**Kupfersulfatstifte** werden durch Schleifen von besonders schönen Kupfersulfatkrystallen dargestellt.

**Fehling'sche Lösung:** A. Man löst 34,639 g reines krystall. Kupfersulfat (alkohole praec.) in Wasser zu 400 ccm auf. B. Man löst 173 g Seignettesalz (Tartar. natronat.) in 350 ccm Natronlauge von 1,14 spez. Gewicht und bringt die Lösung gleichfalls auf 500 ccm. Durch Vermischen beider Lösungen event. Auffüllen zu 1000 ccm erhält man die Fehling'sche Lösung, von welcher 10 ccm durch 0,05 g Traubenzucker reducirt werden. Neuerdings zieht man es vor, die Lösungen A. und B. getrennt aufzubewahren und kurz vor dem Gebrauche nur die für die betreffenden Versuche erforderlichen Mengen volumetrisch zusammenzumischen.

## Cuprum sulfuricum crudum.

**Rohes Kupfersulfat. Roher Kupfervitriol. Blauer Vitriol. Blauer Galitzenstein. Vitriolum Cupri. Vitriol bleu. Vitriol de cuivre. Blue vitriol. Blue stone. Morthooth.**

Blau, meist grosse, durchsichtige Krystalle oder krystallinische Krusten, wenig verwitternd.

Die Lösung reagirt sauer und giebt mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine tiefblaue, klare oder fast klare Flüssigkeit.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Darstellung** des rohen Kupfersulfats. Die Grubenwässer, welche sich da ansammeln, wo Kupferkiese (Schwefelkupfer) der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs unterliegen, enthalten Kupfervitriol und werden Cementwässer genannt. Da dieselben gemeinlich auch Eisenvitriol enthalten, so wird daraus durch Eindampfen und Krystallisiren nur selten der Kupfervitriol dargestellt.

In den Kupfervitriolhütten wird Kupfer zum starken Glühen gebracht, mit Schwefel überstreut und das dadurch gewonnene Schwefelkupfer oder auch natürliches Schwefelkupfer durch Röstung oxydirt. Die geröstete Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lauge durch Eindampfen concentrirt und zur Krystallisation gebracht. Nach Berard's Methode wird Kupfer in Form von Blechschnitzeln, als Drehspähne etc. mit Schwefelsäure benetzt, der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft ausgesetzt und das gebildete basische Salz in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Als Nebenprodukt wird ferner der Kupfervitriol beim Affinirungsprocesse des Silbers in grosser Menge gewonnen. In der Nähe von Schwefelsäurefabriken bereitet man ihn durch Auflösen des Kupfers, Kupferhammerschlags, der Kupferabfälle in schwach verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung etc. Der natürlich vorkommende Kupfervitriol trägt den Namen Chalcantit. Ein Cuprisubulfat ist der Brochantit ( $2\text{CuSO}_4 + 5\text{Cu}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ).

Die Vitriole des Handels, welche als Salzburger Vitriol, Admonter Vitriol, Baireuther Vitriol, Adlervitriol, Doppelvitriol etc. unterschieden werden, sind nie reiner Kupfervitriol, sondern aus Ferrosulfat und Cuprisulfat bestehende Vitriole.

In seinen **Eigenschaften** ist das rohe Kupfersulfat dem reinen Präparate fast gleich, nur kommt das erstere in der Regel in grösseren Krystallen vor als das letztere.

**Prüfung.** Die wässrige Lösung gebe mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit eine tiefblaue, klare oder fast klare Flüssigkeit. Reines Kupfersulfat würde eine klare Flüssigkeit geben. Eine Trübung könnte herrühren von Eisen, Thonerde, vielleicht auch Magnesia. Es sind daher geringe Mengen dieser Verunreinigungen zulässig. Da die Beobachtung einer Trübung in der tiefblauen Flüssigkeit schwierig ist, so filtrire man die Lösung durch ein angeässtes Filter ab und sehe sich einen hinterbleibenden, in der Regel aus Eisenoxyd bestehenden Rückstand näher an.

Nicht erkannt werden nach der Anweisung des Arzneibuches Zinksulfat, Nickelsulfat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat, falls von dem letzteren nur geringe Mengen gegenwärtig sind.

Da es im eigenen Interesse des Apothekers liegt, einen möglichst wenig verunreinigten Kupfervitriol (namentlich für Landwirthe, Galvanotechniker, Elektrotechniker) vorrätig zu halten, so ist die maassanalytische Bestimmung des Kupfergehalts s. S. 596 und im Anschluss an diese eine Prüfung auf Eisen zu empfehlen.

Der rohe Kupfervitriol findet vorzugsweise technische Anwendung zur Zerstörung des Rostpilzes im Getreide, in der Galvanoplastik und Galvanostegie, zum Füllen galvanischer (Daniell'scher, Meidinger'scher) Elemente u. s. w., in der Färberei und Druckerei u. s. w.

## Decocta.

### Abkochungen. Décoctions.

Bei Abkochungen, für welche die Menge der anzuwendenden Substanz nicht vorgeschrieben ist, wird 1 Th. Substanz auf 10 Th. Abkochung verwendet.

Ausgenommen hiervon sind Arzneikörper, für welche eine grösste Gabe festgesetzt ist, und stark schleimige Substanzen. Von ersteren ist eine Abkochung nur dann abzugeben, wenn der Arzt die Menge des Arzneistoffes vorgeschrieben hat, bei letzteren wird die Menge dem Ermessen des Apothekers anheimgestellt.

Abkochungen sind in der Weise zu bereiten, dass die Substanz in einem geeigneten Gefässe mit kaltem Wasser übergossen und eine halbe Stunde lang den Dämpfen des siedendes Wasserbades unter bisweiligem Umrühren ausgesetzt wird. Darauf wird die Flüssigkeit noch warm abgepresst. — Wenn *Decoctum Althaeae* oder *Decoctum Seminum Lini* verschrieben sind, so werden diese in der Weise bereitet, dass die Substanz eine halbe Stunde mit kaltem Wasser ohne Umrühren stehen gelassen, und darauf der schleimige Auszug durch leichtes Abpressen von der Substanz getrennt wird.

Nach dem Wortlaute des Arzneibuches soll zu Abkochungen, für welche die Menge der anzuwendenden Substanz nicht angegeben ist, für 10 Th. Abkochung = 1 Th. Substanz verwendet werden. Ausgenommen sind diejenigen Arzneikörper, für welche eine grösste Gabe festgesetzt ist, ferner stark schleimige Substanzen.

Dem Wortlaute nach kann es sich lediglich um die durch das Arzneibuch festgesetzten grössten Gaben handeln. Es würden unter diese Kategorie folgende Drogen fallen:

<i>Folia Belladonnae</i>	<i>Herba Conii</i>
„ <i>Digitalis</i>	„ <i>Hyoscyami</i>
„ <i>Stramonii</i>	<i>Opium</i>
<i>Fructus Colocynthis</i>	<i>Semen Strychni.</i>

Immerhin wird der Apotheker gut thun, eine Reihe anderer, in das Arzneibuch nicht aufgenommenener starkwirkender Drogen mit gleicher Vorsicht zu behandeln.

Bei stark schleimigen Substanzen, bei denen Mangels einer bestimmten Anweisung seitens des Arztes es dem Apotheker überlassen bleibt, die zur Abkochung zweckmässig zu wählende Menge nach eigenem Ermessen zu bestimmen, ist es selbstverständlich, dass die verwendete Gewichtsmenge auf dem Recepte zu vermerken ist.

Bezüglich der Art der Erwärmung könnte man zweifelhaft sein, was das Arzneibuch eigentlich vorschreibt. Es finden sich nämlich folgende Angaben:

Bei Decocta: „Dämpfe des siedenden Wasserbades“.

Bei *Decoctum Sarsaparillae compositum*: „Wärme des siedenden Wasserbades“ und weiter unten „im Dampfbade“.

Bei Infusa: „Dämpfe eines siedenden Wasserbades“.

Bei *Infusum Sennae compositum*: „im Dampfbade“.



Trotzdem wird die einzig mögliche Auslegung wohl die sein, dass die Dekokte im Dampfbade zu bereiten sind. Bei dieser Gelegenheit kann nicht dringend genug empfohlen werden, die Dekokte nach Möglichkeit (des Tages über) im Dampfapparate zu bereiten und nur während der Nachtzeit Hilfsapparate (sog. Dekoktorien, Infundirapparate etc.) zu benutzen. Verf. dieses Aufsatzes ist in 25 Apotheken thätig gewesen und hat die Beobachtung gemacht, dass überall da, wo die Bereitung der Dekokte und Infuse regelrecht im Dampfapparate erfolgte, diese doch nicht unlohnenden Arzneiformen auch sehr häufig verordnet wurden.

Als geeignete Gefässe sind sog. Dekokt- oder Infundirbüchsen aus Zinn oder Porzellan zu verstehen. Die letzteren finden namentlich bei solchen Dekokten Verwendung, welche Säuren oder saure Substanzen enthalten.

Unter dem anzuwendenden kalten Wasser ist, wie sich in der Vorrede S. XXI, 5 ausdrücklich vermerkt findet, destillirtes Wasser zu verstehen, jedoch darf dafür nach der Preuss. Arzneitaxe für 1895 nichts berechnet werden.

Bezüglich der Bemerkung, dass die Flüssigkeit „noch warm abgepresst werden solle“, ist der Schwerpunkt auf das „noch warm“ zu legen, im Uebrigen die Kolatur nach gewohnter Weise lege artis anzufertigen.

Auszunehmen ist von dieser Regel das Decoctum Condurango, welches erst nach dem Erkalten zu koliren ist, da die wirksamen Bestandtheile desselben in der Hitze unlöslich werden und während des Erkaltes wieder in Lösung gehen.

Bei der Vorschrift des kalt zu bereitenden Decoctum (radicis) Althaeae und Decoctum Seminum Lini hat man dem äusseren Aussehen dieser Arzneien auf Kosten ihres inneren Werthes Koncessionen gemacht, welche nicht zu billigen sind und aus einer nächsten Auflage wohl wieder verschwinden werden. Es genügt, auf den Unterschied im Geruch und Geschmack einer kalt und einer warm bereiteten Eibischabkochung hinzuweisen, um schlagend zu zeigen, dass beide nicht gleichwerthig sind. Ausserdem hat die Empirie den Werth des Eibischthees nicht an kalt, sondern an warm bereiteten Abkochungen erprobt und das Volk kocht seinen Eibischthee seit Jahrhunderten. Indessen lässt sich jetzt an der Sache nichts ändern, diese Dekokte müssen „kalt gekocht“ werden, es sei denn, dass der Arzt die „warme Kochung“ (etwa durch Zufügung von *calore paratum*) ausdrücklich verlangt.

## Decoctum Sarsaparillae compositum.

**Sarsaparill-Abkochung.** Decoctum Sarsae. Decoctum Zittmanni. Tisane (décocté) de Zittmann. Compound decoction of Sarsaparilla.

20 Th. mittelfein zerschnittene Sarsaparille werden mit 520 Th. Wasser 24 Stunden bei 35—40° stehen gelassen und nach Hinzufügung von 1 Th. Zucker und 1 Th. Kali-Alaun in einem bedeckten Gefässe unter wiederholtem Umrühren 3 Stunden lang der Wärme des siedenden Wasserbades ausgesetzt. Die Mischung wird darauf unter Zusatz von 1 Th. gequetschtem Anis, 1 Th. gequetschtem Fenchel, 5 Th. mittelfein zerschnittenen Sennesblättern und 2 Th. grob zerschnittenem Süssholz noch eine Viertelstunde im Dampfbade gelassen, und die Flüssigkeit dann durch Pressen abgeschieden.

Nach dem Absetzen und Abgiessen wird das Gewicht durch Wasserzuzusatz auf 500 Th. gebracht.

**Geschichtliches.** Joh. Friedrich Zittmann war in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts Leibarzt des Sächsischen Kurfürsten und Polnischen Königs. Er scheint der Urheber der Zittmann'schen Dekokte gewesen zu sein. Das Zittmann'sche Dekokt erhielt in seiner ursprünglichen Vorschrift Zusätze von Calomel und Zinnober. Im ersten Drittel dieses Jahrhunderts bestritten einige Aerzte, dass Theile dieser Quecksilberpräparate in das Dekokt übergehen. Die Folge davon war, dass viele Pharmakopöen diese Zusätze beseitigten und die Vorschriften entsprechend abänderten.

Pharm. Germ. I. hatte ein *Decoct. Sarsaparillae compositum fortius* und ein *Decoct. Sarsaparillae mitius*, beide ohne Zusatz von Calomel oder Zinnober, aufgenommen, aber ausdrücklich angegeben, dass, wenn *Decoct. Zittmannii* verordnet sei, die Vorschrift des *Decoct. Sarsaparillae fortius* unter bestimmtem Zusatz von Calomel und Zinnober auszuführen sei. — Pharm. Germ. II. führte ohne jede Bemerkung mit geringen Aenderungen lediglich ein *Decoctum Sarsaparillae fortius* und ein *Decoctum Sarsaparillae mitius*, beide ohne Zusatz von Calomel oder Zinnober auf.

Das Arzneibuch endlich hat die Vorschrift für das *Decoct. Sarsaparillae fortius* der Pharm. Germ. II. unter Vereinfachung der Gewichtsmengen unverändert für das *Decoctum Sarsaparillae compositum* aufgenommen.

Da das Arzneibuch auf S. 388 als Synonym des *Decoct. Sarsaparillae comp.* den Namen *Decoct. Zittmannii* aufführt, so unterliegt es keinem Zweifel, dass *Decoct. Sarsaparillae comp.* (ohne Zusatz von Calomel oder Zinnober) abzugeben ist, wenn *Decoct. Zittmannii* verschrieben ist.

**Darstellung.** Die Darstellung ist eine so einfache, dass sie einer Erläuterung kaum bedarf. Man benutzt zum Ansetzen des Dekokts am besten Gefässe aus Zinn oder Porzellan, welche mit einem Deckel verschlossen werden können, und beobachtet übrigens genau die vom Arzneibuche angegebenen Zeitverhältnisse. Zum Absetzen stellt man die abgepresste Abkochung zweckmässig an einem kühlen Orte, also im Keller, bei Seite. Im Interesse des guten Aussehens, der Arznei liegt es, das Absetzen möglichst gründlich geschehen zu lassen.

Die Sarsaparill-Abkochung ist wie jede andere Abkochung für den Gebrauch jedesmal frisch zu bereiten; sie wird meist noch warm abgegeben.

**Eigenschaften.** Sie bildet eine trübe, bräunliche Flüssigkeit, welche nicht unangenehm nach Fenchel schmeckt und beim Stehen einen Bodensatz absetzt. Bei der Dispensation ist deshalb darauf aufmerksam zu machen, dass die Flüssigkeit vor dem Gebrauche umzuschütteln ist.

**Anwendung.** Sarsaparill-Abkochung wird bei Hautkrankheiten, veralteter Syphilis etc. als blutreinigendes und schweisstreibendes Mittel angewendet, welches den Stoffwechsel befördert.

## Elaeosacchara.

Oelzucker. Aetherölzucker. Aetheroleosacchara. Oléo-saccharures.

1 g ätherisches Oel wird mit 50 g mittelfein gepulvertem Zucker gemischt. — Nur auf Verordnung zu bereiten.

1 g ätherisches Oel gleich 25 Tropfen.

Unter *Elaeosaccharum* versteht man eine pulvrige Mischung aus Zucker und flüchtigem Oel.

Die Darstellung des Oelzuckers geschieht stets durch Mischung und Reiben mittels Pistills im Porzellanmörser. Behufs Darstellung grösserer Mengen Oelzuckers wird eine kleine Menge des gepulverten Zuckers in einen Pulvermörser gethan, das ätherische Oel darauf geträpfelt, auf dieses wieder eine Schicht Zucker geschüttet und dann mit dem Pistill das Ganze innig gemischt. Hierauf erfolgt nun allmählich und unter Reiben bezw. Mischen der Zusatz der übrigen Menge Zucker. Auf diese Weise wird das Oel in ausserordentlich feine Vertheilung gebracht. Ist ein ätherisches Oel unter eine wässrige Flüssigkeit (Mixtur) zu mischen, so ist es daher die beste Methode, dasselbe zuvor mit Zucker durch Reiben im Mörser innig zu vereinigen.

Hat man eine Oelzuckermenge bis zu 1,0 g zu bereiten, so pflegt man die Flasche mit dem ätherischen Oele umzuschütteln und mit dem Stopfen die Reibfläche des Pistills zu betupfen, so dass an dieser ungefähr ein sehr kleiner oder halber Tropfen hängen bleibt.

Indessen giebt es einige gebräuchliche Oelzucker, welche nach der von der Pharmacopöe gegebenen Vorschrift nicht dargestellt werden können. Solche *Elaeosacchara* sind:

*Elaeosaccharum Citri corticis s. flavedinis*, *Elaeosaccharum Aurantii corticis s. flavedinis* und *Elaeosaccharum Vanillae*. Die ersten beiden bereitet man in der Weise, dass man mit einem Stück Zucker die Schale einer frischen Citrone (*Fructus Citri*) oder einer frischen Pomeranze (*Fructus Aurantii*) bereibt, bis der Zucker eine genügende Menge flüchtigen Oels aufgesogen hat oder seine äussere bis zu 2 mm dicke Schicht gelb gefärbt erscheint. Man schabt dann mittels eines Messers den gefärbten Theil des Zuckers ab. Diese Operation wiederholt man so oft, bis das vorgeschriebene Quantum Oelzucker gesammelt ist. In einem lauwarman Porzellanmörser zerreibt man dasselbe zu Pulver. *Elaeosaccharum Vanillae*, *Vanilla saccharata* wird aus 1 Th. sehr klein geschnittener Vanille und 9 Th. Zucker in Stücken unter Zerreiben im Mörser und Durchschlagen durch ein kleines Perforat (Durchschlag) hergestellt.

Da die in sehr feine Vertheilung gebrachten ätherischen Oele in Berührung mit der Luft sehr leicht verharzen, so sind die Oelzucker für jedesmalige Verordnung frisch zu bereiten.

Sog. gemischte Pulver, welche Oelzucker enthalten, werden in Pulverflaschen aus Glas, die Oelzucker enthaltenden sog. abgetheilten Pulver dagegen in sog. Wackskapseln abgegeben.

**Vorsicht.** Auf *Oleum Crotonis* (welches übrigens zu den nicht flüchtigen Oelen gehört), ferner auf *Oleum Sinapis* und auf *Oleum Sabinæ* dürfen die Angaben des Arzneibuches nicht bezogen werden.

## Electuaria.

### Latwergen. Électuaires. Confections.

Brei- oder teigförmige, zum innerlichen Gebrauche bestimmte Mischungen aus festen und flüssigen oder halbflüssigen Stoffen.

Die festen Stoffe müssen in feiner Pulverform verwendet und vor dem Zusatze der flüssigen oder halbflüssigen Bestandtheile unter sich gut gemischt werden; sind mehrere der letzteren vorgeschrieben, so sind auch sie unter sich vorher in der Weise zu mengen, dass der dickere Stoff allmählich mit den anderen verdünnt wird, wenn im Einzelfalle etwas



anderes nicht bestimmt ist. Zur Aufbewahrung bestimmte Latwergen sollen, sofern sie nicht leichtflüchtige Bestandtheile enthalten, nach der Mischung kurze Zeit im Dampfbade erwärmt werden.

Latwergen müssen durchaus gleichmässig gemischt sein.

In Latwergenform werden meist Pflanzenpulver, bisweilen auch die letzteren mit relativ schwerlöslichen Salzen gemischt, gebracht. Als Bindemittel benutzt man Honig oder Sirup, Pulpa Prunorum, Pulpa Tamarindorum, etwa in nachstehenden Verhältnissen.

Zur Bildung einer Latwerge sind ungefähr erforderlich:

für 1 Th. Pflanzenpulver	3 bis 5 Th. Honig oder Sirup,
- 1 - - - - -	4 - 6 - Pulpa Prunorum s. Tamarindorum,
- 1 - schwerlösliches Salz	1 Th. Sirup,
- 1 - - - - -	2 - Pulpa.

Das Mischen der verwendeten Pulver bietet bei kleinen Mengen Schwierigkeiten nicht; grössere Mengen mischt man zweckmässig zunächst durch Reiben in einer Schale und schlägt die Mischung alsdann durch ein mittel-feines Sieb.

Die Angabe betreffend die Technik des Zusammenmischens der Latwergen ist überflüssig, unklar und unzutreffend; man hätte sich darauf beschränken können zu fordern, dass die Latwergen gleichmässig gemischt sein müssen. In der Praxis mischt man in der Regel die Pulver mit der dünneren Flüssigkeit und setzt alsdann die konsistentere hinzu. Dies entspricht auch der bei Electuarium e Senna gegebenen Vorschrift. Der vom Arzneibuch vorgeschriebene Modus wird sich bisweilen, aber nicht immer, als der zweckmässigere erweisen.

Das Erwärmen der zur Aufbewahrung bestimmten Latwergen hat deren bessere Haltbarkeit zum Ziel, indem das Abtöden von etwa vorhandenen Gährungserregern beabsichtigt ist. Will man diesen Zweck erreichen, so darf man sich nicht mit einem nur kurze Zeit währenden Erwärmen begnügen, sondern man muss so lange unter Umrühren erhitzen, bis die Latwerge durch ihre ganze Masse hindurch heiss geworden ist. Man füllt sie alsdann noch heiss in die gut gereinigten trockenen Aufbewahrungsgefässe. Die letzteren sind zweckmässig Porzellanbüchsen mit guter Glasur. Als Aufbewahrungsort wählt man einen trockenen, luftigen Keller.

Latwergen dürfen weder verschimmelt, noch in Gährung begriffen sein. Das Einnehmen dieser wenig anmuthigen Arzneiform unterstützt man zweckmässig durch Pulveroblaten. Die Abgabe der Latwergen erfolgt in Porzellankruken.

## Electuarium e Senna.

**Sennalatwerge. Senneblätterlatwerge. Eröffnende Latwerge. Electuarium lenitivum s. eccoproticum. Electuaire lenitif. Confection de Sené. Lenitive electuary.**

1 Th. fein gepulverte Senneblätter wird zuvörderst mit 4 Th. weissem Sirup und darauf mit 5 Th. gereinigtem Tamarindenmus innig gemischt, und das Gemisch im Dampfbade erwärmt. Sennalatwerge sei grünlichbraun.

**Darstellung.** Die feingepulverten Sennesblätter werden mit dem weissen Sirap in einer geeigneten Schale aus Porzellan, Zinn oder emaillirtem Eisenblech zunächst innig gemischt und erst dann das gereinigte Tamarindenmus zugesetzt. Nachdem eine gleichmässige Mischung bewirkt ist, wird das Gemisch unter öfterem Umrühren so lange auf dem Dampfbade erhitzt, bis es durch und durch heiss geworden; nun lässt man unter öfterem Umrühren halb erkalten und bringt das Gemisch in das von alten Resten sorgfältig gereinigte, ausgetrocknete Aufbewahrungsgefäss. Es ist bei der Erhitzung unbedingt nöthig, das Gemisch öfter umzurühren, weil sich sonst auf der Oberfläche eine härtere Kruste bildet, die sich später nur schwierig vertheilen lässt.

Eine so hergestellte, am besten an einem kühlen Orte, also im Keller aufbewahrte Sennalatwerge hält sich ziemlich lange. Eine nicht genügend erhitzte Latwerge geht, namentlich in der heissen Jahreszeit, sehr schnell in Gährung über und muss dann nochmals im Dampfbade stark erhitzt werden.

**Eigenschaften.** Die Sennalatwerge soll grünlich braun sein und darf sich nicht in Gährung befinden. In den heissen Sommermonaten wird man immerhin gut thun, nicht zu grosse Mengen vorrätig zu halten. Als Aufbewahrungsgefässe eignen sich am besten Krausen von Porzellan, welche gut glasirt sind.

**Anwendung.** Die Sennalatwerge ist ein gelindes Abführmittel für Kinder und Erwachsene. Dosis 5,0—15,0 g, am besten in Oblaten gehüllt einzunehmen.

## Elixir amarum.

Bitteres Elixir. Elixire amer. Bitter Elixir.

2 Th. Wermutextrakt und 1 Th. Pfefferminz-Oelzucker werden mit 5 Th. Wasser verrieben, und dieser Mischung 1 Th. aromatische Tinktur und 1 Th. bittere Tinktur zugefügt. Bitteres Elixir sei eine wenig trübe, dunkelbraune Flüssigkeit.

**Darstellung.** Man wird am besten lauwarmes Wasser (von 25—30°) zur Lösung der Verreibung des Wermutextraktes mit dem Pfeffermizölzucker anwenden; der vollständig erkalteten, trüben Lösung fügt man dann die aromatische und bittere Tinktur hinzu. Eine Filtration ist nicht vorgeschrieben, also auch nicht auszuführen.

**Eigenschaften.** Ein genau nach Vorschrift des Arzneibuches hergestelltes bitteres Elixir bildet eine stark trübe, dunkelbraune Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack, welche beim Stehen absetzt und deshalb vor der Dispensation gut umzuschütteln ist. Die Bezeichnung „eine wenig trübe Flüssigkeit“ ist, worauf besonders aufmerksam gemacht werden muss, nicht ganz zutreffend.

Es wird gelegentlich als bitteres Magenmittel zu 2—3—4 g mehrmals täglich gegeben.

## Elixir Aurantiorum compositum.

Pomeranzenelixir. Hoffmann'sches Magenelixir. Elixir viscerales Hoffmanni. Elixir balsamicum Hoffmanni. Elixire d'oranges composé. Elixire visceral d'Hoffmann. Elixir of Orange.

20 Th. grob zerschnittene Pomeranzenschalen, 4 Th. grob gepulverter Zimmt und 1 Th. Kaliumkarbonat werden mit 100 Th. Xereswein übergossen, dann 8 Tage bei 15 bis 20° stehen gelassen.

In der abgepressten Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Xereswein auf 92 Th. zu bringen ist, werden gelöst: 2 Th. Enzianextrakt, 2 Th. Wermutextrakt, 2 Th. Bitterkleeextrakt, 2 Th. Cascarill-extrakt. Nach dem Absetzen wird die Mischung filtrirt.

Pomeranzenelixir sei eine klare, braune, aromatisch und bitter schmeckende Flüssigkeit.

**Darstellung.** Will man ein klares und auch klar bleibendes Pomeranzenelixir erhalten, so muss man die Extraktlösung vor der Filtration mindestens 8—14 Tage an einem kühlen Orte bei Seite stellen. Trotzdem bildet das Elixir bei rasch eintretendem Temperaturwechsel regelmässig wieder einen Bodensatz und ist dann nochmals zu filtriren.

**Eigenschaften.** Das Pomeranzenelixir soll eine klare, braune, aromatisch und bitter schmeckende Flüssigkeit sein. Es wird als magenstärkendes Mittel in Gaben von 2,0, 3,0 bis 4,0 g benutzt.

## Elixir e succo Liquiritiae.

Brustelixir. Elixir pectorale. Elixir e succo Glycyrrhizae. Elixir regis Daniae.

Elixir Ringelmannii. Elixire pectoral du roi de Danemark.

1 Th. gereinigter Süssholzsatz wird in 3 Th. Fenchelwasser gelöst; darauf wird 1 Th. anisölhaltige Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt. — Nach 6 tägigem Stehen wird die Flüssigkeit unter möglicher Vermeidung von Ammoniakverlust filtrirt.

Brustelixir sei eine braune, klare Flüssigkeit.

**Darstellung.** Das Arzneibuch hat zur Herstellung des Brustelixirs eine Vorschrift gegeben, welche ein stets gleichmässiges Präparat gewinnen lässt. Damit das Anisöl von der Flüssigkeit vollständig aufgenommen wird, ist es von Wichtigkeit, die anisölhaltige Ammoniakflüssigkeit der lauwarmen Extraktlösung nach und nach in kleinen Mengen unter kräftigem Schütteln zuzusetzen. Nun stellt man das Gemisch in einer gut verschlossenen und nur zu  $\frac{3}{4}$  gefüllten Flasche bei einer Temperatur von 20 bis 30° etwa 6 Tage zum Absetzen bei Seite. Nach dieser Zeit hat sich bei der angegebenen Temperatur der Niederschlag am Boden der Flasche vollständig abgesetzt; die darüber stehende Flüssigkeit kann nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur fast klar abgegossen werden. Bei der Filtration muss man eine Temperatur beobachten, welche nicht weit unter 15° liegt; den Trichter bedeckt man mit einer Glasplatte. Am besten eignen sich zur Filtration des Brustelixirs die perforirten Porzellantrichter.

Lässt man das Gemisch bei einer unter 15° liegenden Temperatur 6 Tage stehen, oder filtrirt bei der gleichen Temperatur, so wird sich ein grosser Theil des Anisöls auf der Oberfläche der Flüssigkeit krystallinisch abscheiden und auf dem Filter zurückbleiben. Auch setzt sich die Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur nur schwierig und unvollständig ab und filtrirt dann äusserst langsam.

Pharm. Germ. I liess die einfache Mischung von Süssholzextrakt, Fenchelwasser und anisölhaltigem Salmiakgeist dispensiren und verlangte ein trübes, braunes Brust-



elixir, welches vor dem Gebrauche umgeschüttelt werden musste. Pharm. Germ. II. beschrieb das Brustelixir zwar auch als braune, trübe Flüssigkeit, schrieb jedoch ein 2tägiges Absetzen mit nachfolgendem Abgiessen von dem Bodensatze vor. Das Arzneibuch (Pharm. Germ. III.) endlich hat den Forderungen der Praxis durch Aufnahme eines filtrirten, klarbleibenden Brustelixirs Rechnung getragen.

Nach der gegenwärtig gültigen Vorschrift ist das Brustelixir eine braunschwarze, klare Flüssigkeit, welche zu filtriren ist, wenn sich Bodensätze gebildet haben. Sie enthält die süssen Bestandtheile der Süssholzwurzel als glycyrrhizinsaures Ammon. Die Anwendung dieses Elixirs als expektorirendes Mittel ist bekannt.

*Elixir pectorale regis Daniae* oder *Elixir ammoniato-opiatum*. Die eigentliche Vorschrift für dieses Elixir ist: Tinct. Opii crocat. 1,0. Elixir e Succo Liquiritiae 50,0.

## Emplastra.

### Pflaster. Emplâtres. Plasters.

In Tafeln, Stangen oder Stücke verschiedenster Form gebrachte oder auf Stoff gestrichene, zum äusserlichen Gebrauche bestimmte Arzneimittel, welche aus einer aus Oel, Harzen, Wachs oder Fett durch Kochen oder Zusammenschmelzen mit anderen Körpern erhaltenen, harten oder knetbaren Grundmasse mit oder ohne weitere Zusätze bestehen.

Zu ihrer Darstellung werden, soweit etwas anderes nicht vorgeschrieben ist, die schwerer schmelzbaren Bestandtheile zuerst für sich geschmolzen, dann die leichter schmelzbaren zugesetzt, und der halb erkalteten Masse die gut getrockneten, pulverförmigen, sowie die flüchtigen Stoffe und anderen Zusätze durch Rühren beigemischt. Das Rühren ist so lange fortzusetzen, bis die Masse so dick geworden ist, dass die einzelnen Bestandtheile sich nicht wieder absondern. Darauf ist die Masse in die entsprechende Form zu bringen.

Sind gestrichene Pflaster ohne Angabe der zu verwendenden Pflastermenge verordnet, so soll die Dicke der Pflasterschicht in der Regel 1 mm nicht überschreiten.

„Pflaster“ nennt man in der pharmaceutischen Praxis plastische und klebende Substanzen, welche eine härtere oder zähere Konsistenz als die Salben haben, und dazu dienen, über Zeug oder Leder in dünner Lage ausgestrichen, auf die äusseren Theile des menschlichen Körpers zu gewissen Heilzwecken gelegt zu werden. Bestandtheile der Pflaster sind Wachs, Gummiharze, Fette, mit Bleioxyd gekochte Fette und ähnliche Substanzen.

**Darstellung.** Die Darstellung der Pflaster erfolgt in der Regel durch Zusammenschmelzen der einzelnen Bestandtheile in kunstgerechter Weise. Als Regel ist aufzustellen, dass bei der Pflasterbereitung jede über das nothwendige Maass hinausgehende Erhitzung vermieden werden soll. Daher verflüssigt man alle unterhalb 100° C. schmelzenden Bestandtheile grundsätzlich durch Erhitzen im Dampf- oder Wasserbade.

Zu diesen gehören: *Cera*, *Cetaceum*, *Elemi*, *Resina Pini*, *Oleum Cacao*, *Sebum*, *Stearinum*, *Pix navalis*, *Emplastrum Plumbi simplex*, *Terebinthina* u. s. w. Dagegen pflegt man *Kolophonium*, *Dammarharz* und *Asphalt* unter Vermeidung zu hoher Erwärmung über freiem Feuer zu schmelzen, weil die Wärme des Wasser- oder Dampfades zur Schmelzung dieser Substanzen nicht hinreicht. Während des Erwärms über freiem Feuer sind die schmelzenden Substanzen, um ein Anbrennen oder Ueberhitzen zu vermeiden, umzurühren. Sind mehrere schwer schmelzbare Substanzen für ein Pflaster vorgeschrieben, so ist es Grundsatz die am schwersten schmelzenden zuerst zum Schmelzen zu bringen und dann die leichter schmelzenden zuzusetzen.

Feste Substanzen, welche schwierig oder nicht schmelzbar sind oder flüchtige Stoffe enthalten, z. B. *Myrrha*, *Mastix*, *Sandarak*, *Benzoë*, *Olibanum*, *Bernstein*, *Seife*, *Opium*, *Pflanzenpulver* etc., werden in feinsten Pulverform den geschmolzenen, nicht zu heißen Pflastermassen zugesetzt und durch Umrühren mit diesen vereinigt. *Kampher*, flüchtige Oele, *Perubalsam* und ähnliche werden stets der halb erkalteten Masse zugesetzt. *Kampher* wird zuvor mit etwas fettem Oele oder Weingeist angerieben, oder in etwaigen flüssigen Bestandtheilen des Pflasters gelöst. Extrakte müssen zuvor mit etwas *Terpentin* und einigen Tropfen Wasser oder verdünntem Weingeist besonders gemischt und dem halb erkalteten Pflaster unter Rühren zugesetzt werden. Sehr häufig werden Gummiharze, wie *Anmoniacum* und *Galbanum*, in *Terpentin* gelöst, einer Pflastermasse zugesetzt. Die Gummiharze werden in gereinigter Form zerkleinert oder gepulvert mit dem *Terpentin* (und auch wohl mit einem kleinen Zusatze eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist) im Wasserbade geschmolzen, durch Umrühren gehörig vereinigt und dann mit der halberkalteten Pflastermasse unter Umrühren gemischt.

Unter halberkalteter Pflastermischung versteht man eine solche, welche noch warm und flüssig, also ziemlich von dem Punkte entfernt ist, zu erstarren. Die Temperatur einer halberkalteten Pflastermischung liegt ungefähr zwischen 60 und 70° C. Enthält eine zum Ausrollen bestimmte Pflastermasse Wachs, so muss sie nach ihrer Herstellung bis zum Erstarren gerührt werden. Im anderen Falle erstarrt sie bröckelig und kann dann nur schwer ausgerollt werden.

Im Allgemeinen gilt es als Grundsatz, alle Bestandtheile eines Pflasters in der erreichbar reinsten Form anzuwenden. Man benutzt also z. B. filtrirten Talg und filtrirtes Wachs, gepulvertes *Kolophonium*, gereinigte Gummiharze. Nichtsdestoweniger aber pflegt man ausserdem noch die Pflastermassen durch nicht allzu feine Gaze, oder besser noch durch wollenes Kolirtuch zu koliren. Unreinigkeiten, welche sich auf diese Weise (z. B. bei *Empl. Plumbi simpl.*) nicht entfernen lassen, beseitigt man durch Absetzenlassen. Nach dem Erkalten der Pflastermasse schabt man die Verunreinigungen enthaltenden unteren oder oberen Schichten mit einem Messer ab.

Da für die Klebkraft und Haltbarkeit eines Pflasters die Abwesenheit von Wasser bez. Feuchtigkeit wesentlich ist, so sucht man möglichst wasserfreie Substanzen anzuwenden, z. B. filtrirtes Wachs. Pflanzen- oder Thierpulver verwendet man aus dem gleichen Grunde in getrocknetem Zustande. Ueber das Heraus schaffen von Wasser aus Pflastermassen s. w. unten.

**Das Auswaschen und Malaxiren der Pflaster.** Einige Pflaster, bei deren Darstellung *Glycerin* gebildet wird, müssen von diesem durch Auswaschen befreit werden. Dies geschieht dadurch, dass man die halberkaltete Pflastermasse in lauwarmes Wasser einträgt und unter wiederholter Erneuerung des letzteren so lange bearbeitet, bis das Pflaster auf frisch auseinander gezogener Fläche nicht mehr süß schmeckt. Durch Auswaschen mit 25procentigem Alkohol können die letzten Reste von *Glycerin* weggeschafft werden. Das ausgewaschene Pflaster muss dann in der Regel nochmals geschmolzen und durch Erwärmen im Dampf bade vom beigemengten Wasser befreit werden (s. hierüber *Empl. Lithargyri*).

Würde man ein so geschmolzenes Pflaster einfach erstarren lassen, so würde es eine körnig-krystallinische Struktur annehmen und sich in diesem Zustande zum Aus-

rollen nicht eignen. Man unterwirft daher das halb erkaltete Pflaster einer knetenden Bearbeitung, welche „Malaxiren“ genannt wird. Durch dieselbe wird erreicht, dass das erkaltete Pflaster eine zähe plastische Beschaffenheit annimmt, welche es zum Ausrollen geschickt macht.

Beim Auswaschen und Malaxiren der Pflaster darf niemals die dünnflüssige Masse in kaltes Wasser gegossen werden, sondern man rührt die Masse, bis sie anfängt dicklich zu werden und bringt sie nun auf nasses, auf einen ebenfalls genässen Tisch ausgebreitetes Pergamentpapier, hier das Malaxiren ausführend; es wird durch diese Methode des Malaxirens ein Uebermass von Wasser und trotzdem jedes Ankleben vermieden. Nach diesem wird man zweckmässig, falls man also das Pflaster mit der Hand ausrollen will, gleich mehrere Stücke, z. B. à 60 g schwer, abwägen, und, damit sie nicht völlig erkalten, in lauwarmes Wasser legen, um sie schnell hinter einander auszurollen.

**Das Formen der Pflaster.** Zur Abgabe der Pflaster an das Publikum bringt man sie entweder in die Form von Stangen oder von Tafeln oder man streicht sie über einer Unterlage aus.

a) Pflaster in Stangen. Für diese Form eignen sich nur solche Pflastermassen, welche die Stangenform bei gehöriger Behandlung dauernd beibehalten. Nicht geeignet zum Formen in Stangen sind stark harzhaltige Pflaster.

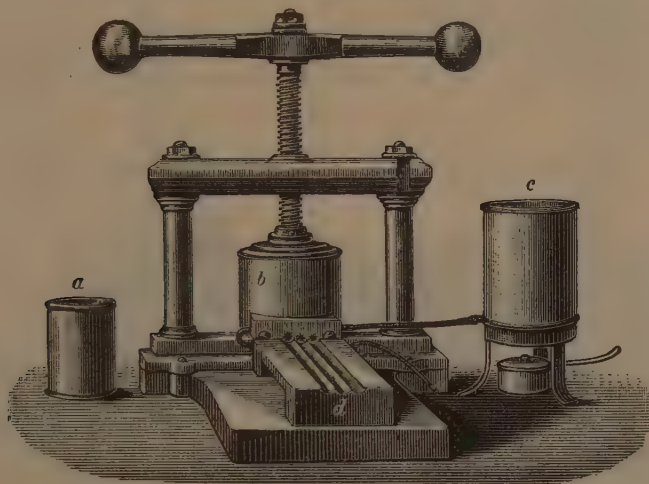


Fig. 140. Pflasterpresse von R. Liebau-Chemnitz.

Das Formen der Pflaster in Stangen erfolgt im Kleinbetriebe durch das Ausrollen mit der Hand. Hierzu bedient man sich eines glattgehobelten Brettes aus hartem Holze bei Zuhilfenahme von Wasser, besser noch des nassen Pergamentpapiere. Um Stangen von möglichst gleicher Stärke zu erzielen, wägt man bestimmte Mengen Pflastermassen ab und rollt diese Mengen zu einer bestimmten Länge aus. Um das Ankleben der Pflastermasse an das Brett zu verhindern, benetzt man das letztere bei der Mehrzahl der Pflaster mit Wasser, bei einer Minderzahl reibt man es schwach mit Oel ein. Zur Erleichterung der Arbeit des Ausrollens und um möglichst gleichmässige Stangen zu erhalten, benutzt man das sog. Rollbrett.

Die Arbeit des Ausrollens ist in der kühlen Jahreszeit eine leichtere als in der heissen, da während der ersteren die Stangen leichter ihre Form behalten. Generell ist zu beachten, dass Glycerin enthaltende Pflaster schwieriger Stangenform bewahren als glycerinfreie. Ebenso eignen sich wasserfreie Pflaster besser zum Ausrollen als wasserreiche.

Der Vorgang, dass ein ursprünglich sehr klebriges Pflaster allmählich eine zur Aufbewahrung geeignete Form annimmt, beruht darauf, dass die äusseren Schichten nach längerem Lagern wasserarm bez. wasserfrei werden und dann eine harte Hülle um den weichen Kern bilden.



Neuerdings stellt man Pflaster in Stangen mit Hülfe sog. Pflasterpressen dar. Man erhält durch die letzteren gleichmässiger Stangen und spart erheblich an Zeit. Selbstverständlich ist eine gewisse Uebung in der Handhabung dieser Apparate vorausgesetzt.

Solche Pflasterpressen werden u. A. von der Firma R. Liebau in Chemnitz fabricirt. Ihr Princip beruht darauf, dass mit Hülfe des Cylinders *a* ein aus wasserfreier Pflastermasse bestehender Cylinder geformt und dieser dann in den Pressraum *b* eingesetzt wird. Hat die Pflastermasse die geeignete Konsistenz, so werden beim Anziehen der Presshebel durch die Oeffnungen Pflasterstangen herausgepresst. Das Gefäss *c* dient dazu, den Mantel des Presscylinders durch Zufluss von warmem Wasser entweder anzuwärmen oder durch kaltes Wasser zu kühlen. Jeder Presse wird eine genaue Gebrauchsanweisung beigegeben. (Fig. 140.)

Das Abtheilen der Pflasterstränge in gleich lange Stücke erfolgt entweder durch Schneiden mit einem Messer unter rollender Bewegung oder mit einer Pflastertheilmaschine, Fig. 140; der zu theilende Strang wird in die Vertiefung *b* gelegt, die Grösse der abzuschneidenden Stücke durch Einstellen des beweglichen Theiles *a* bestimmt und nun mit dem Messer *c*, in welches eine feine Stahlsaite eingezogen ist, durchschnitten.

b) Das Ausgiessen in Tafeln erfolgt bei viel Harz enthaltenden Pflastern, aber auch bei Ceraten. Um elegante Pastertafeln oder Täfelchen zu erzielen, benutzt man folgende Verfahren:

1. Man bedeckt eine Chocoladenform, welche durch Rippen in Quadrate getheilt ist, mit einem entsprechend grossen Stück Stanniol (die glänzende Seite nach oben),

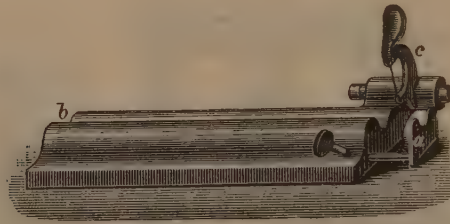


Fig. 141. Pflastertheilmaschine.

drückt dasselbe mit einem weichen Wischtuch ein und formt, indem man mit der einen Hand in der Mitte festhält, mit der anderen die Ecken aus. Auf diese Weise erhält die Blechform einen genau anschliessenden Stanniolüberzug. Man giesst nun eine bestimmte Menge geschmolzener und etwas abgekühlter Pflastermasse ein, stellt dann mindestens 24 Stunden kalt, schlägt das Pflaster heraus und zieht schliesslich das Stanniol von der Pflastermasse ab. (Nach E. Dieterich.) Auf diese Weise lassen sich leicht und schön *Empl. cantharid. perpet. E., fuscum* u. a. ausgiessen. Eine Vereinfachung dieses Verfahrens besteht darin, dass man die Blechform mit Seifenspiritus austreibt und trocknen lässt. Die Seifenschicht verhindert ebenfalls das Ankleben der Pflastermasse an die Blechform, so dass die Pflastertafeln gut aus der Form gehen; sie vermindert aber auch den Glanz auf der Gussfläche, wie man ihn bei Benutzung von Stanniol erzielt.

2. E. Mylius empfiehlt folgende Vorrichtung zum Ausgiessen von Pflastern und Ceraten aller Arten, welche gleichfalls Beachtung verdient:

Man legt über einen festen metallenen Rahmen, der mit einem Stück weicher Natronseife innen bestrichen ist, ein Stück trockenes, dünnes, geschmeidiges Pergamentpapier in der Grösse, dass die Ränder etwas über dem Rahmen stehen, schiebt nun einen anderen gerade dazu passenden Rahmen darüber, kehrt den so erhaltenen Trommelboden um, stellt ihn horizontal auf eine Brückenwaage, wägt die dickflüssige Pflastermasse hinein, lässt vollständig erkalten und tabulirt mit dem Lineal innerhalb der Form. Nun nimmt man den äusseren Rahmen ab, drückt die Tafel aus dem inneren Rahmen heraus und zieht das Pergamentpapier ab. Die Firma William Martin, Leipzig, liefert Doppelrahmen der beschriebenen Art 10 : 20 cm und auch grösser.

3. Sind derartige Formen nicht vorhanden, so formt man sich aus völlig glattem, starkem Konzeptpapier Cisten beliebiger Grösse, wischt dieselben mit Talg, weicher Natronseife oder Glycerinsalbe gut aus und giesst nun die bestimmte Menge der dickflüssigen Pflastermasse hinein. Ein grosser Uebelstand bei diesem sonst sehr einfachen Verfahren ist der, dass die mit warmer Pflastermasse gefüllten Cisten schlecht zu handhaben sind und sich ausserdem die Pflastermasse beim völligen Erkalten meist krümmt. Theilweise kann man dies dadurch verhindern, dass man über die dicht nebeneinander gestellten Cisten, sobald das Plaster erstarrt ist, kleine Brettchen legt und diese entsprechend beschwert.

**Das Streichen der Pflaster.** Gestrichene Pflaster sind — von einigen in der Receptur hier und da verordneten abgesehen — ein Artikel, welchen die Technik dem pharmaceutischen Laboratorium vollständig entrissen hat. Es ist schlechterdings unmöglich, dass das pharmaceutische Laboratorium, wie es durchschnittlich ausgerüstet ist, in diesem Artikel mit den Einrichtungen der betr. Fabriken konkurriren kann.

Wesentliche Eigenschaften der in Frage kommenden gestrichenen Pflaster sind, dass dieselben im frisch gestrichenen Zustande nicht zu stark kleben, so



Fig. 142. Pflasterstreichmaschine Nr. I von Liebau-Chemnitz.

a Gusseiserne Platte. b Ständer zum Einsetzen der Lineale c und d. e Gasrohr zum Anwärmen des anderen Lineals d. f Wickelapparat.

dass sie sich gut verpacken und versenden lassen, dass sie aber andererseits während der Aufbewahrung an Klebkraft nicht merklich einbüssen, und dass sich die Pflastermasse nicht von ihrer Unterlage ablöst.

Als Unterlage für das Pflaster dient in der Regel Baumwollenstoff (Shirting), nur selten ein anderer Stoff, z. B. Seide, Segeltuch und Cambric für Streckverbände bei Heftpflaster. Der betreffende Stoff wird mit Maschinen oder mit der Hand in Stücke von entsprechender Länge getheilt, und diese werden vor dem Streichen event. gebügelt.

Damit das fertige Plaster die oben erwähnten guten Eigenschaften zeige, muss die Masse eine geeignete Zusammensetzung bez. Beschaffenheit haben. Die Vorschriften für die Zusammensetzung ihrer Plastermassen zum Streichen halten die betreffenden Fabriken natürlich geheim. Soviel aber ist durch Erfahrung festgestellt, dass zur Herstellung von Pflastern, welche Anfangs nicht zu stark kleben, ihre Klebkraft aber behalten, die benutzten Pflastermassen frei von Wasser und Glycerin sein müssen. S. *Emplastrum adhaesivum* und *Emplastrum Lithargyri*.

Neuerdings werden Pflastermassen auch auf Mull gestrichen; man er-

hält so die sogen. Pflastermulle, welcher sich die Grosstechnik ebenfalls bemächtigt hat.

Das Streichen der Pflaster erfolgt in der Technik mit complicirten Apparaten. Um gelegentlich einmal ein verlangtes, nicht vorrätziges Pflaster streichen zu können, ist wohl in jeder Apotheke eine sogen. Pflasterstreichmaschine vorhanden. Von den zahlreichen, zum Theil recht complicirten Pflastermaschinen seien hier die von R. Liebau-Chemnitz aufgeführt, welche bei billigem Preise das leisten, was man von einer solchen Vorrichtung unter den heutigen Verhältnissen überhaupt verlangen kann, überdies sich durch Einfachheit auszeichnen.

Die Streichmaschine besteht aus einer gehobelten Gusseisenplatte *a*; zu beiden Seiten sind Ständer *b* angebracht, zwischen welche genau gearbeitete Lineale *d* geschoben sind; am vorderen Ständer ist ein mit feinen Löchern ver-

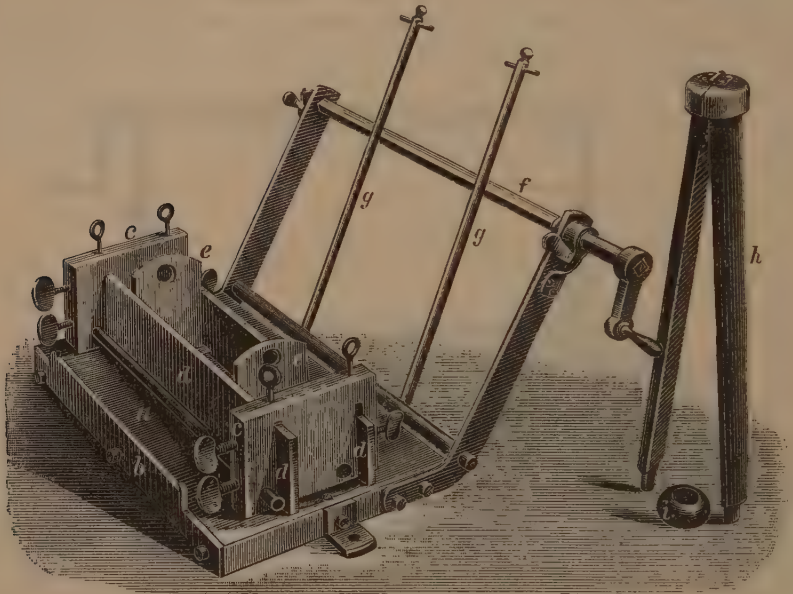


Fig. 143. Pflasterstreichmaschine Nr. II von Liebau-Chemnitz.

*e* und *g* sind die Vorrichtungen, um die Maschine auf Pflaster verschiedener Breite einstellen zu können, in *h* wird der Stoffstreifen zur bequemeren Handhabung eingespannt.

sehenes Messingrohr *e* angebracht zum Erwärmen des vorderen Lineals mittels Gas oder Benzin. Am hinteren Theil befindet sich ein Wickelapparat *f* zum Aufwickeln der Stoffstreifen. Der Stoff wird zwischen Linealen und Platte hindurch geschoben und die flüssige Pflastermasse aufgegossen, doch empfiehlt sich's, dass beim Streichen 2 Personen thätig sind; die eine zieht den Stoff hindurch, die andere lässt, die Kurbel in der Hand behaltend, den Stoff langsam von der Spindel ablaufen. Die Maschine ist leicht zu reinigen. Das Stellen der Maschine kann entweder durch die zu beiden Seiten angebrachten Federn oder durch Unterschieben von Kartenblättern und sonstigen Papierstreifen bewirkt werden. Durch das Einschieben der beigegebenen Schieber zwischen die Lineale bei Maschine Nr. II, welche aus Fig. 143 ohne weiteres verständlich ist, hat man es in der Hand, ohne Pflasterverlust schmale oder breite Streifen zu streichen.



**Aufbewahrungsort** der Pflaster sei ein trockener, kühler Ort. Als Aufbewahrungsgefäße eignen sich hölzerne Kästen, für Pflaster mit flüchtigen Bestandtheilen Blechkästen. In diese Gefäße werden die Pflaster in der Art eingeschichtet, dass zwischen je 2 Schichten ein Blatt hartes Papier oder Paraffinpapier zu liegen kommt. Pflaster mit Kauterpulvern, Spanischfliegenpflaster schimmeln nicht, wenn man sie über Aetzkalk aufbewahrt.

## Emplastrum adhaesivum.

**Heftpflaster.** Emplastrum adhaesivum. Emplâtre adhésif ou agglutinatif.

Adhaesive plaster.

100 Theile Bleipflaster werden im Dampfbade mit 10 Theilen gelbem Wachs zusammengeschmolzen; dann wird eine geschmolzene Mischung aus 10 Theilen Dammarharz, 10 Theilen Kolophonium und 1 Theil Terpentin hinzugefügt.

Heftpflaster sei bräunlichgelb und klebe stark.

**Geschichtliches.** Die Griechen und Römer benutzten Harz- und Wachsmischungen, unsere Vorfahren bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts Bleipflaster an Stelle des heutigen Heftpflasters. Eine speziell als *Empl. adhaesivum* benutzte Pflastermischung findet sich erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts aufgeführt. Zuerst stellte man Heftpflaster aus 2 Th. Bleipflaster und 1 Th. Burgundischem Harz dar, dann wurde noch ein Zusatz von Terpentin gemacht, welcher aber dem Pflaster stark reizende Eigenschaften verlieh. Später erkannte man den schädigenden Einfluss, welchen die Gegenwart von Feuchtigkeit und von Glycerin auf die Klebfähigkeit bez. Haltbarkeit des Heftpflasters ausübte. Man benutzte daher durch längeres Lagern ausgetrocknete Pflaster und Ph. G. I. schrieb auf Grundlage der Versuche von Mohr und Jungclaussen eine Darstellung aus Oelsäure und Bleioxyd vor, bei welcher ein Glyceringehalt des Pflasters der ganzen Sachlage nach ausgeschlossen war. Ph. G. II. änderte diese Vorschrift dahin ab, dass Bleipflaster entwässert, mit gelbem Wachs, Dammarharz, Kolophonium und Terpentin zusammengeschmolzen werden sollte. Das Arzneibuch hat die nämliche Vorschrift mit geringen Abweichungen aufgenommen. Bezüglich des Dammarharzzusatzes ist zu bemerken, dass das Dammarharz die Eigenthümlichkeit besitzt, bei gewöhnlicher Temperatur hart zu sein, aber schon bei Handwärme zu erweichen. Das ist der Grund dafür, dass Dammarharz sich nicht als Lack eignet für solche Gegenstände, auf welche man sich setzen oder welche man anfassen soll. Dagegen ist das Dammarharz aus dem nämlichen Grunde gerade als Zusatz zu Pflastermassen geeignet.

**Darstellung.** Dieselbe kann durchaus keine Schwierigkeiten bieten, sobald wasser- und glycerinfreies Bleipflaster zur Verfügung steht.

Man schmilzt im Dampfbade die vorgeschriebene Menge Bleipflaster mit dem Wachs. Während dieser Zeit schmilzt man in einem geeigneten anderen Gefäße aus Porzellan, emaillirtem Eisenblech oder Kupfer auf freier, aber mässiger Flamme die übrigen Substanzen in der Weise, dass man zunächst das Dammarharz unter Umrühren schmilzt und so lange erhitzt, bis es nicht mehr schäumt, dann das Kolophonium, zum Schluss den Terpentin hinzufügt. Das geschmolzene letztere Gemisch wird, wenn nötig unter Koliren, in die geschmolzene erstgenannte Mischung eingetragen und gut durchgerührt. Man setzt hierauf die Pflastermasse vom Dampfbade ab und rührt so lange, bis sie konsistent geworden ist. Alsdann bringt man sie auf angefeuchtetes Pergamentpapaier, malaxirt sie mit angefeuchteten Händen und rollt zu Stangen aus.

Für die Erlangung eines guten Heftpflasters, welches sich namentlich auch zum Streichen eignet, ist es wesentlich, dass alle verwendeten Substanzen möglichst wasserfrei sind. Man benutze daher filtrirtes Wachs und durch

Schmelzen geklärten Terpentin. Von den verschiedenen Kolophoniumsorten sind nur die hellen französischen, nicht aber die amerikanischen Sorten zur Heftpflasterdarstellung geeignet.

Bezüglich des zu verwendenden Bleipflasters ist das Arzneibuch von der Voraussetzung ausgegangen, dass das nach der unter Empl. Lithargyri gegebenen Vorschrift erhaltene Bleipflaster frei von Wasser und Glycerin sei. Dies ist indessen nicht unbedingt der Fall. Es muss daher nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein gutes Heftpflaster sich nur unter Benutzung wasser- und glycerinfreien Bleipflasters erzeugen lässt, ebenso müssen die übrigen Materialien wasserfrei sein.

Enthält das Heftpflaster Wasser oder Glycerin, so ist es frischgestrichen sehr klebrig, trocknet aber nach kurzer Aufbewahrung unter Verlust seiner Klebkraft ein.

Der Terpentinzusatz ist von verschiedenen Seiten als ein ungünstiger bezeichnet worden, da ein damit hergestelltes Pflaster immer Reizerscheinungen verursacht.

Unter Beachtung der angeführten Punkte wird man nach der vom Arzneibuch gegebenen Vorschrift ein Heftpflaster gewinnen, welches nicht zu hoch gespannten Erwartungen genügt, die im Handel befindlichen Marken von gestrichenem Pflaster aber allerdings nicht erreicht.

## Emplastrum Cantharidum ordinarium.

**Spanischfliegenpflaster. Blasenpflaster. Cantharidenpflaster. Emplastrum vesicatorium ordinarium. Empl. Cantharidum ordinarium. Emplâtre de cantharides. Emplâtre vésicatoire ou épispastique. Blistering plaster. Vesicatory.**

2 Theile mittelfein gepulverte spanische Fliegen werden mit 1 Theile Olivenöl im Dampfbade 2 Stunden erwärmt, dann 4 Theile gelbes Wachs und 1 Theil Terpentin hinzugefügt, nach dem Schmelzen vom Dampfbade entfernt und bis zum Erkalten gerührt.

Spanischfliegenpflaster sei ein weiches Pflaster.

**Geschichtliches.** Die Vorschrift zum Spanischfliegenpflaster ist unverändert aus der Preuss. Pharmakopöe durch die Pharm. Germ. I. u. II. hindurch in das Arzneibuch übergegangen; sie liefert ein gutes Präparat.

**Darstellung.** Das Kantharidenpflaster hat eine grosse Neigung zu schimmeln, daher hat man bei seiner Bereitung darauf zu sehen, dass seine Ingredienzien keine Feuchtigkeit enthalten. Das gelbe Wachs, besonders aber der gemeine Terpentin enthalten oft mehr oder weniger Feuchtigkeit.

Daher benutzt man entweder filtrirtes Wachs und durch Schmelzen geklärten Terpentin, oder man entwässert die Mischung von Wachs und Terpentin vor dem Vermischen mit den Kanthariden durch einstündiges Erhitzen auf schwacher Flamme unter Umrühren.

Die mittelfein gepulverten Kanthariden werden, wenn sie Feuchtigkeit angezogen haben sollten, einen halben Tag in einer Temperatur von nur 20—25° C. in dünner Schicht ausgebreitet getrocknet. Hierauf mischt man sie mit dem Olivenöl und erhitzt die Mischung, um das freie Kantharidin in ölige Lösung überzuführen, in einem bedeckten Gefässe auf dem Dampfbade 2 Stunden lang auf 60—80° C.

Das Oel mit den Kanthariden wird alsdann der circa 70° C. warmen, flüssigen Pflastermasse zugesetzt und nun bis zum Erstarren anhaltend gerührt, damit die Mischung nicht bröckelig werde, wie schon auf Seite 606 bemerkt wurde.

Das Kantharidenpflaster wird mit Olivenöl ausgerollt. Das Ausrollen geht am leichtesten, wenn das an und für sich weiche Pflaster völlig erkaltet ist und dann noch ungefähr einen halben Tag gestanden hat. Der Arbeitende hat sich dem Ausrollen sofort die Hände mit Seife sorgfältig zu reinigen, damit ihm keine Blasen entstehen. Mohnöl oder Leinöl zum Ausrollen zu benutzen ist nicht empfehlenswerth, weil sich alsdann bald eine harte Schicht an der Oberfläche des Pflasters bildet.

Wenn man nur Spuren Feuchtigkeit enthaltendes Kantharidenpflaster an einem nicht ganz trocknen Orte aufbewahrt, so schimmelt es. Durch Aufbewahren über Aetzkalk kann man das Schimmeln vermeiden.

## Emplastrum Cantharidum perpetuum.

**Zugpflaster.** Immerwährendes Spanischfliegenpflaster. *Emplâtre perpétuel de Janin.*  
*Vésicatoire de Janin. Perpetual Cantharides plaster. Warming plaster.*

14 Theile Kolophonium werden im Dampfbade mit 7 Theilen Terpentin zusammengeschmolzen, dann 10 Theile gelbes Wachs, 4 Theile Talg hinzugefügt, und die geschmolzene Masse mit 4 Theilen mittelfein gepulverten spanischen Fliegen und 1 Theile mittelfein gepulvertem Euphorbium gemischt, darauf vom Dampfbade entfernt und bis zum Erkalten gerührt.

Zugpflaster sei ein grünlichschwarzes Pflaster.

Die Vorschrift zu diesem Pflaster ist unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen, nur sind die Gewichtsverhältnisse vereinfacht, ausserdem werden jetzt die Spanischen Fliegen und das Euphorbium mittelfein gepulvert angewendet. Der deutsche Name „Zugpflaster“ ist nicht sehr glücklich gewählt, weil er den Thatsachen nicht entspricht und auch zu Missverständnissen Veranlassung giebt. Unter Zugpflaster wird fast im ganzen deutschen Reiche das *Empl. Litharg. comp.* verstanden.

Das Zugpflaster (sogen. immerwährende Spanischfliegenpflaster) soll keine Blasen ziehen, sondern, so lange es auf der Haut liegt, diese röthen oder vielmehr auf diese einen fortwährenden Reiz ausüben. Dies ist nur dann möglich, wenn das Pflaster gehörig starr und nicht sehr klebend ist. Klebt es fest an, so würde es, trotz des geringen beigemischten Kantharidenquantums, dennoch in den meisten Fällen Blasen ziehen. Das Pflaster der älteren Pharmacopöen entsprach in seiner Zusammensetzung der beabsichtigten allmählichen Wirkung, was man von dem Pflaster des Arzneibuches nicht sagen kann. Dieses wird wie das gewöhnliche Spanischfliegenpflaster Blasen ziehen, wenn auch erst nach etwas längerer Zeit.

Das Zugpflaster lässt sich auf einem geölten Pflasterbrett zu Stangen ausrollen. An einem nicht genügend trocknen Orte bedeckt es sich ebenso wie das gewöhnliche Kantharidenpflaster mit Schimmel, wenn man bei der Bereitung für die Beseitigung der Feuchtigkeit aus den Ingredienzien nicht hinreichend Sorge trug.



## Emplastrum Cantharidum pro usu veterinario.

### Spanischfliegenpflaster für thierärztlichen Gebrauch.

6 Theile Kolophonium werden im Dampfbade mit 6 Theilen Terpentin zusammengeschmolzen, und der halb erkalteten Mischung 3 Theile grob gepulverte spanische Fliegen und 1 Theil mittelfein gepulvertes Euphorbium gleichmässig beigemengt.

Das Pflaster sei hart.

Die Aufnahme dieses Pflasters in das Arzneibuch erfolgte auf besonderen Wunsch der Vertreter der Veterinär-Medicin. Ueber die Bereitung ist kaum etwas hinzuzufügen. Bezüglich des Formens dieses Pflasters ist zu erwähnen, dass man es zweckmässig in Kapseln von Blech oder Papier ausgiesst, welche mit etwas Glycerin ausgestrichen sind.

## Emplastrum Cerussae.

Bleiweisspflaster.    Froschlaichpflaster.    Emplastrum album coctum.    Emplâtre de céruse.  
Emplâtre blanc cuit.    Plaster of cerusse.

7 Theile feingepulvertes Bleiweiss werden mit 2 Theilen Olivenöl sorgfältig angerieben, und darauf 12 Theile geschmolzenes Bleipflaster zugemischt. Das Gemisch wird unter Umrühren und bisweiligem Wasserzusatz bis zur Pflasterkonsistenz gekocht.

Bleiweisspflaster sei ein weisses Pflaster.

Die Pharm. Germ. II. liess Olivenöl und Bleipflaster zusammenschmelzen und der Mischung gepulvertes Bleiweiss zusetzen. Es wurde nun unter Wasserzusatz bis zur Erreichung der Pflasterkonsistenz gekocht. Bei diesem Verfahren war natürlich eine gleichmässige Vertheilung des Bleiweisses nicht gewährleistet, im Gegentheil war die ganze Pflastermasse stets mit unzähligen Bleiweisskörnern durchsetzt. Erst Dieterich schlug vor, das Bleiweiss mit dem Oele fein zu verreiben, so dem geschmolzenen Bleipflaster zuzusetzen und nun unter Wasserzusatz zu kochen. D. gab bereits in der I. Aufl. seines Manuales eine Vorschrift dazu und diese Vorschrift fand Aufnahme in das Arzneibuch. Das darnach bereitete Bleiweisspflaster ist völlig frei von Knötchen und enthält demnach das Bleiweiss in fein vertheiltem Zustand.

Die Forderung des Arzneibuches „Bleiweisspflaster sei ein weisses Pflaster“ ist ungenügend insofern, als dabei die feine und gleichmässige Vertheilung des Bleiweisses nicht berücksichtigt wird. Da man je nach der mehr oder weniger feinen Verreibung des Bleiweisses ein Pflaster mit oder ohne Körnchen erhält, musste unbedingt noch weiter begehrt werden, dass das Pflaster von kleinen Körnchen und Knötchen völlig frei sein müsse.

Das Arzneibuch hat die Verbesserungen angenommen, ohne aber den entsprechenden Nutzen daraus zu ziehen.

Bei der **Bereitung** verfährt man zweckmässig so, dass man zunächst das Bleiweiss zerreibt und siebt, alsdann mit der vorgeschriebenen Menge Olivenöl anreibt. Diese Mischung trägt man alsdann in geschmolzenes Bleipflaster ein und kocht unter dauerndem

Zusatz kleiner Mengen Wasser bis zur Pflasterkonsistenz. Ein Ueberhitzen hat man zu vermeiden, weil das Pflaster sonst leicht grau ausfällt.

Das fertige Pflaster wird auf einem sehr sauberen Pflasterbrett oder auf einem Bogen Pergamentpapier unter Anfeuchten mit Wasser ausgerollt. Ausgewaschen braucht es nicht zu werden, da es, wenn ausgewaschenes Bleipflaster verwendet wurde, nur wenig Glycerin enthält.

Seiner **chemischen Zusammensetzung** nach ist es eine Mischung von Bleipflaster mit fein vertheiltem Bleiweiss.

Während der **Aufbewahrung** wird Bleiweisspflaster an seiner Oberfläche etwas gelb. Man hüte es vor der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas.

## Emplastrum fuscum camphoratum.

**Mutterpflaster. Universalpflaster. Nürnberger Pflaster. Hamburger Pflaster. Tafelpflaster. Chocoladenpflaster. Emplastrum nigrum s. universale s. Noricum, s. Matris fuscum. Emplastrum Minii adustum. Emplâtre de Nuremberg. Onguent de la mère Thècle. Mother-plaster. Sovereignplaster. Universal-plaster.**

30 Theile fein gepulverte Mennige werden mit 60 Theilen gemeinem Olivenöl unter fortwährendem Umrühren gekocht, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Darauf werden 15 Theile gelbes Wachs und 1 Theil Kampher, mit 1 Theile Olivenöl verrieben, hinzugefügt.

Mutterpflaster sei schwarzbraun, zähe und rieche nach Kampher.

Die Vorschrift zu dem Mutterpflaster ist fast unverändert aus Pharm. Germ. II. herübergenommen, nur ist jetzt die Menge Olivenöl, welche zum Anreiben des Kamphers benutzt werden soll, dem Gewichte nach angegeben. Zu beachten ist übrigens, dass dem Wortlaute nach zum Kochen des Pflasters das gemeine Olivenöl, zum Anreiben des Kamphers dagegen ist die bessere Sorte zu verwenden ist.

Bezüglich der **Darstellung** ist Folgendes zu beobachten:

Man bringt die abgewogene Menge gemeines Olivenöl in einen entsprechend grossen Kupferkessel und siebt die Mennige hinein. Schon vorher hatte man das Wachs abgewogen und die Anreibung von Kampher und Oel (event. unter schwachem Erwärmen) fertig gestellt. Man erhitzt nun über freiem, aber ruhigem Feuer die Mischung von Oel und Mennige unter beständigem Umrühren. Wenn die letzten Antheile des Wassers unter knatterndem Geräusch verdampft sind, zeigt sich in der Regel eine geringe Entwicklung von Kohlensäure. Allmählich wird die Masse schmutzig roth, braunroth, braun. Plötzlich kommt ein Punkt, wo die Masse anfängt, unter lebhaftem Schäumen bläuliche, nach Moschus riechende Dämpfe zu entwickeln. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, hebt man sofort den Kessel vom Feuer, setzt ihn auf den Boden, bez. auf einen Strohkranz, und mildert die Reaktion durch Umrühren. Die Pflasterbildung geht nun ohne weitere Wärmezufuhr von selbst zu Ende.

Dass dies der Fall ist, erkennt man daran, dass eine Probe, in kaltes Wasser oder auf eine kalte Steinplatte getropft, sich nicht mehr schmierig, sondern plastisch anfühlt. Ist dies eingetroffen, so setzt man das Wachs hinzu, welches ohne weitere Erwärmung zum Schmelzen kommt.

Schliesslich, wenn das Pflaster auf 50–60° abgekühlt ist, setzt man die Mischung von Kampher und Oel hinzu, rührt gut um und giesst in geeignete Formen aus. Benutzt man Papierkapseln, so mache man sie aus starkem Papier und streiche sie kurz vor dem Ausgießen mit Olivenöl ziemlich stark aus. Das Papier lässt sich dann, sobald das Pflaster erstarrt ist, mit Leichtigkeit von dem letzteren abziehen.

Da das Mutterpflaster während der Aufbewahrung erheblich heller wird, überdies meist im Handverkaufe abgegeben wird, so pflegt man ihm zur Erhaltung einer schön dunklen Farbe 5—7 Proc. Schiffspech zuzusetzen.

Die bei der Entstehung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind nicht recht aufgeklärt. Indessen kann man sich vorstellen, dass ein Theil des Fettes durch das Bleisuperoxyd zunächst oxydirt wird, bez. bei der hohen Temperatur zerfällt. Das bei dem Zerfall auftretende Wasser ist für die Pflasterbildung jedenfalls nothwendig.

Die Mennige wird zu Bleioxyd reducirt, welches das Oel unter Mitwirkung des entstandenen Wassers verseift, zugleich scheint ein Theil des Bleioxydes auch zu Bleisuboxyd  $Pb_2 O$  reducirt zu werden.

Vielleicht ist der Gehalt an letzterem die Ursache der dunklen Färbung des Bleipflasters und vielleicht beruht das Hellerwerden des Mutterpflasters darauf, dass das Bleisuboxyd allmählich wieder zu Bleioxyd oxydirt wird.

Mutterpflaster ist ein reizendes, zertheilendes und maturirendes Pflaster.

## Emplastrum Hydrargyri.

Quecksilberpflaster. Emplastrum mercuriale. Emplâtre mercuriel. Plaster of mercury.

2 Theile Quecksilber werden mit 1 Theile Terpentin unter bisweiligem Zusatze von soviel Terpentinöl, als nöthig ist, um eine zähe, leicht zu bewegende Masse zu erhalten, verrieben und in einer durch Schmelzung erhaltenen, halb erkalteten Mischung von 6 Theilen Bleipflaster und 1 Theile gelbem Wachs gleichmässig vertheilt.

Quecksilberpflaster sei grau und lasse Quecksilberkügelchen mit blossen Augen nicht erkennen.

Die Vorschrift ist nahezu unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen. Bezüglich der Darstellung selbst ist zu bemerken, dass man die Extinktion des Quecksilbers in einer ausgedrehten eisernen Schale oder in einem Porzellanmörser vornimmt. Zweckmässig ist es, das Quecksilber dem Terpentin in mehreren Portionen, und eine neue Menge erst dann zuzusetzen, wenn die vorhergegangene gut verrieben ist. Die Extinktion ist möglichst ohne Unterbrechung zu Ende zu führen und dann als genügend anzusehen, wenn sich in dünner Schicht bei 5facher Vergrösserung Quecksilberkügelchen nicht mehr wahrnehmen lassen.

Sobald dies der Fall ist, setzt man die Quecksilberverreibung in mehreren Antheilen unter Umrühren dem halb erkalteten Gemisch von Bleipflaster und gelbem Wachs hinzu und rührt bis zum völligen Erkalten gut durch. Das Pflaster wird auf feuchtem Pergamentpapier malaxirt und zu Stangen ausgerollt.

Bei der Darstellung sind Geräthe aus Kupfer, Zinn, Messing sorgfältig zu vermeiden. Soll Quecksilberpflaster gestrichen werden, so ist es unter warmem Wasser zu erweichen und dann mit einem schwach erwärmten Messer über die betr. Unterlage auszubreiten. Beim Schmelzen oder beim Ausstreichen mit einem heissen Messer vereinigt sich das Quecksilber wieder zu Tröpfchen.

Die heutigen Dermatologen (Unna, Hebra, Lang u. A.) ziehen das Quecksilberpflaster, welches keine reizende Nebenwirkung hat, also keinen Terpentin enthält, vor. Das Arzneibuch hätte daher zwei Vorschriften, die eine mit und die andere ohne Terpentin, geben sollen. Abgesehen von der unangenehmen reizenden Wirkung hat der Terpentin als Bestandtheil des Quecksilberpflasters auch den Nachtheil, dass er zur raschen Veränderung des Pflasters



beiträgt, anfänglich das Pflaster weich und klebrig, und nach einiger Zeit hart und spröde macht. Frisch ist das Pflaster von der vom Arzneibuch verlangten grauen Farbe, es bekommt aber nach einiger Zeit der Aufbewahrung einen grünlichen Stich. Wenn das Arzneibuch den Terpentinzusatz beibehielt, so musste es auch der damit zusammenhängenden Veränderungen in Farbe und Konsistenz gedenken.

## Emplastrum Lithargyri.

**Bleipflaster.** Emplastrum Plumbi simplex s. Lithargyri simplex. Emplastrum diachylon simplex. Emplâtre simple. White diachylon.

5 Theile gemeines Olivenöl, 5 Theile Schweineschmalz und 5 Theile feingepulverte Bleiglätte, welche letztere, mit 1 Theile Wasser zu einem Brei angerieben, zugesetzt wird, werden bei mässigem Feuer unter bisweiligem Zusatze von Wasser und unter fortdauerndem Umrühren so lange gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist, und das Pflaster die nöthige Härte erlangt hat. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Dampfbade von Wasser befreit.

Bleipflaster soll gelblichweiss sein und darf ungelöste Bleiglätte nicht mehr enthalten.

**Geschichtliches.** Die alten Griechen bereiteten schon Bleipflaster, indem sie das Bleioxyd und Fett mit Pflanzensäften (*δρά γυλῶν*, mit Saft) zu Pflaster kochten.

**Darstellung.** Die Darstellung des Bleipflasters kann auf dreierlei verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Erstens durch Kochen der Mischung aus Bleioxyd, Fettsubstanz und Wasser über freiem Feuer; oder zweitens durch Digestion derselben im Wasserbade; drittens durch Zersetzung einer Oelnatronseife mit einer Bleizuckerlösung.

**I.** Die älteste, am meisten befolgte und auch von dem Arzneibuche aufgenommene Darstellungsweise ist die Kochung von Bleiglätte und Fettsubstanz unter Zusatz von Wasser über freiem Feuer.

In einen blankgescheuerten kupfernen Kessel giebt man 10 kg Baumöl und 10 kg Schweinefett, so dass davon nicht mehr als ungefähr der fünfte Theil des Rauminhaltes des Kessels ausgefüllt wird, setzt den Kessel auf einen Windofen und heizt mittelst eines mässigen Kohlenfeuers. Sobald das Fett bis ungefähr 110° C. erhitzt ist, was man daran erkennt, dass hineingespritztes Wasser ein Prasseln erzeugt, nimmt man vom Feuer und setzt 10 kg vorher durch ein feines Sieb geschlagene und hierauf mit 2 Liter heissem destillirten Wasser angeriebene Bleiglätte hinzu. Nachdem die geschmolzene Fettmasse, Bleiglätte und Wasser gut durcheinander gerührt sind, wird der Kessel wieder über das Feuer gesetzt und das Gemisch unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen, an seinem unteren Ende glatten und breiten Spatel in's Kochen gebracht und darin unterhalten. Ein Ansetzen der schweren Bleiglätte an den Boden des Kessels hat man durch Umrühren sorgfältig zu verhüten. Nach Verlauf einer Viertelstunde setzt man nun von 5 zu 5 Minuten jedesmal ungefähr 30—40 cm warmes destillirtes Wasser hinzu. Das Umrühren und Kochen wird ohne Unterbrechung fortgesetzt. Lässt sich nach dem Zusatz von Wasser ein starkes Poltern und Knacken hören, so ist dies auch ein Zeichen einer zu hohen Temperatur. Man nimmt sogleich den Kessel vom Feuer und rührt mit abgewendetem Gesicht um, weil in einem solchen Falle das plötzlich in Dampf verwandelte Wasser die Pflastermasse umherschleudern

kann. Unter Umrühren fügt man kleine Mengen Wasser hinzu und, wenn das Poltern nachlässt, setzt man wieder auf's Feuer und fährt im Zusetzen von Wasser und im Umrühren fort. Sehr bequem und sicher verfährt man, wenn man aus einem Wasserreservoir mit Hülfe eines Zapfhahnes das Wasser tropfenweise in langsamem Tempo in die Pflastermasse fallen lässt.

Die anfänglich röthliche Mischung geht allmählich in eine weisslich-graue, zuletzt in eine weissliche über. So lange sie hinreichend Wasser enthält, schäumt sie hoch auf, anfänglich in kleinen, später aber, wenn die Verseifung vorschreitet, in grösseren Blasen. Die Temperatur der kochenden Masse steht mit der Menge des zugesetzten Wassers im Verhältniss. Sie steigt um so höher, je weniger Wasser die Pflastermasse enthält. Steigt sie auf  $120^{\circ}$ , so ist dies ein Beweis, dass Wasser zugesetzt werden muss. Nach  $2-2\frac{1}{2}$  Stunden ist die Pflasterbildung beendet. Man erkennt dies, wenn man einige Tropfen der flüssigen Masse in kaltes Wasser tröpfelt und die erkalteten Tropfen zwischen den Fingern knetet. Ist die Masse nicht mehr klebrig, zeigt sie sich vielmehr vollkommen plastisch, so hat sie auch die gehörige Konsistenz. Man nimmt nun den Kessel vom Feuer und kolirt die Pflastermasse, nachdem sie etwas erkaltet ist, in lauwarmes Wasser, in welchem man sie zur Entfernung des Glycerins unter mehrmaligem Ersatz des Wassers auswäscht bez. ausknetet.

Hierauf wird das Pflaster malaxirt und unter Benetzen mit Wasser auf einem sauberen Pflasterbrette ausgerollt.

Dasjenige Pflaster, welches zum Streichen oder als Grundlage zur Bereitung anderer Pflaster dienen soll, wird nach dem Auswaschen mit warmem Wasser wieder in den Kessel zurückgegeben und durch Erhitzen mit gespannten Wasserdämpfen von dem in ihm enthaltenen Wasser befreit.

Die Hauptpunkte, welche man bei der Darstellung des Bleipflasters auf die soeben beschriebene Weise zu beachten hat, sollen kurz zusammengestellt werden: Das Baumöl und die Bleiglätte müssen von guter Qualität sein, ersteres sei recht klar und nicht verfälscht mit anderen Oelen, welche gemeiniglich später gelblich werdende Pflaster geben, letztere recht fein gepulvert und präparirt, auch frei von Minium und, wenn es sein kann, frei von metallischem Blei. Die käufliche präparirte Bleiglätte enthält zusammengebackene Klümpchen oder Körner, welche sich sehr schwierig, oft auch gar nicht zerbrechen lassen. Deshalb muss sie vor ihrer Verwendung durch ein Sieb geschlagen werden. Während des Kochens, besonders so lange die Masse noch eine röthliche oder gelbgraue Färbung zeigt, wird anhaltend, jedoch ohne alle Hast, vielmehr in ruhigem Tempo umgerührt, damit die Bleiglätte sich nicht absetzen kann. Ist ihr dies möglich, so veranlasst sie nicht nur ein Anbrennen, sie bildet auch am Boden des Kessels Rinden, welche sich schwierig zerbrechen lassen und das Pflaster stückig machen.

Während des Erhitzens oder Kochens der Masse darf es dieser nie an Wasser fehlen. So lange die Masse blasig aufschäumt, Wasserdämpfe entweichen oder die entweichenden Dämpfe keinen stechenden Geruch haben, ist auch noch Wasser darin genügend vorhanden. Ist dieses nicht mehr vorhanden, so fällt die Masse auf ihr ursprüngliches Volumen zurück, erreicht einen hohen Wärmegrad und die entweichenden Dämpfe riechen stechend und unangenehm. Tröpfelt man Wasser hinzu, so entsteht sogleich ein heftig polterndes und knatterndes Geräusch. Soweit muss man es jedoch nicht kommen lassen, wenn es sich um die Darstellung eines schön weissen Pflasters handelt. Dem ungeübteren Arbeiter ist anzurathen, lieber etwas mehr Wasser zuzusetzen als zu wenig. Die Arbeit wird dadurch nur insofern erschwert, als eine halbe bis ganze Stunde länger gekocht werden muss. Ist die Masse ins Kochen gebracht, so bedarf es nur eines sehr gelinden Feuers, sie darin zu unterhalten.

Es kommen Fälle vor, dass die Bleiglätte sich schwierig mit dem Oel verseift. Die Ursache hierfür ist entweder, dass sie nicht fein genug gepulvert ist, oder dass sie Mennige enthält. Enthält sie viel kohlenensaures Bleioxyd, so geht die Pflasterbildung gleichfalls nur langsam von Statten, weil Bleikarbonat auf die Fette nur langsam verseifend einwirkt. Pharm. Bor. ed. VII. schrieb eine von Kohlensäure befreite Bleiglätte vor. Indessen ist die Entfernung der

Kohlensäure aus dem Bleioxyd eine ziemlich heikle Arbeit. Wird dieses nämlich erhitzt, so ist der Punkt, wo die Kohlensäure entweicht und die Bildung von Mennige (*Minium*) beginnt, schwer zu treffen, oder man müsste die Erhitzung bis zum glasigen Schmelzen des Bleioxyds treiben. Dann erhält man zwar ein kohlensäure- und mennigefreies Bleioxyd, aber das Absondern der glasigen Masse aus dem Gefäss und das Pulvern derselben sind unangenehme Arbeiten. Mennige verseift die Fette unendlich schwer, das basisch-kohlensaure Blei dagegen verseift sie nur etwas schwerer als reine Bleiglätte und bleibt ohne Einfluss auf Aussehen und Güte des zu gewinnenden Plasters. Da das Brunnenwasser schwefelsaure und kohlensaure Salze und auch Kohlensäure enthält, welche einen Theil der Bleiglätte in schwefelsaures und kohlensaures Blei verwandeln und in dieser Form der Einwirkung der Fettsäuren entziehen, so ist zum Zugießen nur destillirtes Wasser zu verwenden, wie sich dies auch aus dem Texte des Arzneibuches ergibt.

**II.** Die andere Darstellungsweise des Bleipflasters besteht in der Digestion des Bleioxyds mit Fett und Wasser im Wasserbade.

Steht nur ein gewöhnlicher Dampfapparat zur Verfügung, so ist das Pflasterkochen eine sehr mühsame Arbeit, welche unter Umständen Tage in Anspruch nehmen kann. Ist dagegen ein Dampfapparat mit Dämpfen von 1 bis 2 Atmosphären Spannung vorhanden, so ist das Pflasterkochen eine sehr einfache Operation, denn sie ist in einigen Stunden beendet und man braucht nicht besorgt zu sein, dass das Pflaster anbrennt.

Man hat, um ohne Auswaschen ein glycerinfreies Pflaster zu erzeugen, empfohlen, das Bleipflaster durch Verseifen von Oelsäure mit Bleioxyd darzustellen. Hierbei bildet sich natürlich kein Glycerin, sondern lediglich ölsaures Blei (Bleioleat). Indessen ist zu beachten, dass erfahrungsmässig das beste Bleipflaster erhalten wird, wenn Mischungen verschiedener Fette mit Bleioxyd verseift werden. Etwas anderes wäre es, wenn man versuchen würde, an die Stelle von Oelsäure geeignete Gemische von Oelsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure etc. treten zu lassen. Für die Seifenfabrikation lässt es sich mit Sicherheit voraussehen, dass dieselbe künftig an Stelle der Fette die freien Fettsäuren verarbeiten wird, für die Pflasterfabrikation ist das Nämliche wahrscheinlich.

**III.** Die dritte Bereitungsmethode des Bleipflasters hat nur einen theoretischen Werth. Werden Lösungen von Venetianischer Seife (margarinsaurem und oleinsaurem Natrium) mit essigsäurem Blei gemischt, so wird essigsäures Natrium erzeugt, welches in Wasser gelöst bleibt, und margarinsaures und oleinsaures Blei (Bleipflaster), welches sich unlöslich abscheidet. Durch Abwaschen und Malaxiren mit kaltem Wasser wird es in den Zustand versetzt, sich zu Stangen ausrollen zu lassen. Es ist nur frisch von weisser Farbe und geschmeidiger Konsistenz, später wird es gelb und brüchig. Diese Darstellung ist kostspielig und das Präparat von dem durch Kochung erhaltenen Pflaster ganz verschieden.

**Vorgänge bei der Pflasterbildung.** a) Aus Fetten und Bleioxyd. Die Pflasterbildung ist ein Verseifungsvorgang. Unter „Verseifung“ verstehen wir bekanntlich die Spaltung der Fette in Fettsäuren und in Glycerin. Diese Spaltung erfolgt bei Gegenwart von Wasser durch die Einwirkung gewisser Basen auf die Fette. Das in Freiheit gesetzte Glycerin bleibt als solches vorhanden, die freigewordenen Fettsäuren aber verbinden sich, falls Basen bei der Verseifung angewendet werden, mit diesen zu den entsprechenden fettsauren Salzen. Die letzteren nennt man je nach ihren physikalischen Eigenschaften Seifen oder Pflaster.

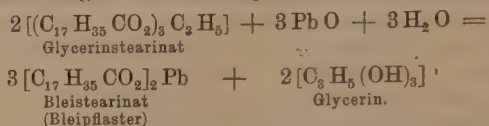
Seifen nennt man die fettsauren Salze der Alkalien (des Kaliums, Natriums und bedingungsweise auch des Ammoniaks<sup>1)</sup>, ferner die alkalischen Erden), Pflaster die sich durch Plasticität auszeichnenden fettsauren Salze des Bleies (und bedingungsweise

<sup>1)</sup> Siehe unter *Linimentum ammoniatum*.



auch diejenigen des Mangans, Eisens und Zinks) vergl. auch bei *Sapo medicatus* und bei *Glycerin*.

Wenn wir als Typus der Fette das stearinsäure Glycerin (Glycerinstearinat) wählen, so würde die Pflasterbildung oder Verseifung in nachstehender Weise verlaufen:



Es ergibt sich aus dieser Gleichung, dass zur Verseifung ausser Fett und Bleioxyd unbedingt noch Wasser vorhanden sein muss.

b) Aus Fettsäuren und Bleioxyd. Dieser Vorgang ist der sehr einfache der Salz- bildung:



c) Die Umsetzung von Seifen mit Bleisalzen entspricht einfach der Salz- bildung durch doppelte Umsetzung:



Da die wesentlichen Fettsäuren des Olivenöls und des Schweineschmalzes Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure sind, so besteht das Bleipflaster seiner chemischen Zusammensetzung nach im Wesentlichen aus Bleioleat, Bleistearinat und Bleipalmitat.

**Aufbewahrung.** In der Regel bewahrt man den Hauptvorrath des Bleipflasters in Blöcken oder dicken Stangen auf. Dieses Bleipflaster sollte völlig wasserfrei sein, da dasselbe zur Herstellung anderer Pflaster bestimmt ist. Einen kleineren Theil, der zur Abgabe im Handverkaufe oder in der Receptur bestimmt ist, bewahrt man zu Stangen ausgerollt in hölzernen Kästen zwischen Wachs- oder Paraffinpapier auf.

Die Frage, ob man Bleipflaster auf direktem Feuer oder in mit Dampf geheizten Kesseln kochen solle, ist schon längst dahin entschieden worden, dass die Benutzung gespannter Dämpfe das rationellere Verfahren ist. Wenn nun das Arzneibuch das Kochen des Pflasters über freiem Feuer vorschreibt, so leitete die Verf. augenscheinlich der Wunsch, die Herstellung dieses Pflasters auch solchen Laboratorien zu ermöglichen, welche einen diesen Ansprüchen genügenden Apparat nicht besitzen. Dies zugegeben muss es indessen als eine Versäumniss erklärt werden, dass man des Kochens mit Dampf überhaupt nicht gedachte und den einfachsten Ausweg: Ueberlassung der Auswahl der Methode nicht einschlug. Die grösseren Laboratorien werden sich natürlich nicht abhalten lassen, ihr Bleipflaster nach wie vor mit Dampf zu kochen.

Zu Zweifeln giebt ferner die Fassung des Textes Veranlassung, soweit derselbe die Entfernung des Glycerins und des Wassers betrifft. Das Arzneibuch sagt:

„Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Dampfbade von Wasser befreit.“

Als der zu erreichende Zweck mag den Verfassern die völlige Beseitigung des Glycerins und des Wassers vorgeschwebt haben. In diesem Falle hätte man die klarere Fassung „vom Glycerin und „vom Wasser wählen sollen. Aber selbst dann wäre das Mittel des „längeren Erwärmens“ im Dampfbade zur Erreichung des Zweckes ungeeignet gewesen. Die Austreibung alles Wassers aus dem Bleipflaster ist selbst dann nicht möglich, wenn man das

letztere unter beständigem Rühren längere Zeit im Dampfbade erhitzt. Möglich ist sie unter diesen Umständen nur dann, wenn man die Verdunstung des Wassers durch Weingeistzusatz befördert. Man verfährt alsdann in der Weise, dass man das Pflaster auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt und von Zeit zu Zeit kleine Mengen Alkohol zusetzt.

Bei der Charakteristik des Pflasters hätte das Arzneibuch in Bezug auf die Farbe angeben müssen, dass ein Stich in's Graue zulässig ist, da ein gut ausgetrocknetes Pflaster diesen Stich stets zeigt und da nur das wasserhaltige Präparat rein gelblich weiss ist. Ferner hätte es angeben sollen, dass es nicht röthlich aussehen darf; denn das ist viel leichter festzustellen, als der Nachweis ungelöster Bleiglätte. Um letztere zu beanstanden, müsste sie sichtbar sein. Eine Angabe über Konsistenz fehlt gänzlich, während es doch bekannt ist, dass sich das wasserhaltige Pflaster schmierig anfühlt und sich nicht vom Finger löst, wenn es geknetet wird.

## Emplastrum Lithargyri compositum.

**Gummipflaster. Diachylonpflaster. Diachelpflaster. Triakelpflaster. Zugpflaster.**  
**Emplastrum Plumbi compositum. Emplastrum diachylon compositum. Emplâtre de plomb composé. Emplâtre diachylon gommé ou de gommés-résines. Gum-plaster. Diachylon.**

24 Th. Bleipflaster und 3 Th. gelbes Wachs werden bei gelinder Wärme geschmolzen. Der halb erkalteten Masse wird eine unter Hinzufügung von etwas Wasser im Dampfbade bewirkte und durchgeseihte Mischung von 2 Th. Ammoniakgummi, 2 Th. Galbanum und 2 Th. Terpentin zugesetzt.

Gummipflaster sei gelblich, zäh, von gleichmässiger Beschaffenheit, mit der Zeit nachdunkelnd.

Die Vorschrift ist unter Vereinfachung der Gewichtsahlen unverändert aus Pharm. Germ. II. herübergenommen worden.

Die **Darstellung** eines gleichmässigen, schönen Gummipflasters ist nicht schwierig. Die gepulverten Gummiharze sind an und für sich weder im Bleipflaster noch im Wachs, noch in der Mischung beider löslich, dagegen zum grösseren Theile in Terpentin, welcher bekanntlich etwas wasserhaltig ist. Dieser geringe Wassergehalt und ein Zusatz von circa 1—2 Th. Wasser befördern die Erweichung und Zertheilung der erwärmten und flüssigen Gummiharze und Harze. Man hat behauptet, dass sie auch im erwärmten Bleipflaster löslich seien; allerdings zum Theil, wenn das Bleipflaster noch Feuchtigkeit und Glycerin enthält, deren Menge ausreicht, die Gummiharze emulsionsähnlich zu zertheilen.

Um nach der Vorschrift des Arzneibuches mit Sicherheit ein tadelloses Pflaster zu erzielen, wird man wie folgt verfahren:

Die gepulverten oder gereinigten Gummiharze werden im Wasserbade in einem bedeckten Gefässe durch und durch erwärmt, bis sie die Konsistenz einer Latwerge angenommen haben. Alsdann besprengt man sie auf 20 Th. mit circa 1 Th. Wasser. Den erweichten Gummiharzen setzt man den Terpentin hinzu. Dieser schmilzt und lässt sich leicht mittelst eines erwärmten eisernen Spatels mit den erweichten Gummiharzen zusammenrühren. Bei einer noch unter 100° liegenden Temperatur (bei 90—100°) bilden die harzigen Theile der Gummiharze mit dem Terpentin eine ziemlich klare oder

nach dem Wasserzusatz nur wenig trübe Mischung. Der so beschaffenen Lösung der Gummiharze setzt man nun die geschmolzene, ungefähr 70—80° C. heisse Mischung aus Bleipflaster und Wachs nach und nach unter Umrühren hinzu, nimmt das Gefäss aus dem Wasserbade und rührt, bis das Ganze zu erstarren beginnt. Eine Bedingung, die sich eigentlich von selbst versteht und zur Darstellung eines guten Pflasters nothwendig ist, ist die, nur Gummiharze von bester Qualität zu verwenden.

Ueber freiem Feuer und in einem metallenen Gefässe können bei aller Vorsicht die Gummiharze leicht überhitzt werden oder anbrennen, so dass sie sich im Terpentin griesig oder als schwarze oder braune Körnchen absondern und nach dem Einrühren in die Pflastermasse dem Pflaster ein schlechtes Aussehen geben. Ein Koliren des geschmolzenen Pflasters durch Werg zur Entfernung dieser Körnchen nützt wenig.

Schmilzt man Gummipflaster im Wasserbade um, so verliert es nichts an seinem Aussehen, wird es aber über 100° erbitzt, so scheiden sich die Gummiharze in körniger Form aus und das Pflaster wird unansehnlich. Man hat daher eine Schmelzung des Gummipflasters über freiem Feuer zu vermeiden. Das fertige Pflaster wird mit wenig Wasser zu Stangen ausgerollt. Mit der Zeit trocknet es aus und wird spröde.

Das Publikum fordert häufig ein stärker braun gefärbtes Pflaster. Für diesen Fall muss man präparirten braunen Ocker untermischen. Das Publikum benutzt es zum Reifen kleiner Ulcerationen und Drüsengeschwülste.

Obleich das Arzneibuch dies nicht ausdrücklich vorschreibt, so wird man zur Darstellung dieses Pflasters gepulverte Gummiharze oder noch zweckmässiger die nach dem Helfenberger Verfahren auf nassem Wege gereinigten Gummiharze (s. Ammoniacum S. 268) verwenden, letztere namentlich dann, wenn das Pflaster zum Streichen bestimmt ist. Uebrigens bringt E. Dieterich eine sehr zu empfehlende Auflösung der in Frage kommenden Gummiharze in Terpentin nach den Verhältnissen des Arzneibuches in den Handel.

## Emplastrum saponatum.

Seifenpflaster. Emplastrum saponatum camphoratum. Emplâtre de savon. Soap-plaster. Soap-cerate.

70 Th. Bleipflaster und 10 Th. gelbes Wachs werden bei mässiger Wärme geschmolzen. Der halb erkalteten Masse werden unter Umrühren hinzugesetzt 5 Th. mittelfein gepulverte medizinische Seife und 1 Th. Kampher, mit 1 Th. Olivenöl zerrieben.

Seifenpflaster sei gelblichweiss, nicht schlüpfrig.

Diese Vorschrift ist unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen. Früher wurde dieses Pflaster als *Emplastrum saponatum camphoratum* von dem *Emplastrum saponatum*, welches keinen Kampher enthielt, unterschieden.

Zum Zwecke der Aufbewahrung bringt man das Seifenpflaster entweder in die Form von Tafeln oder von Stangen. Im ersteren Falle empfiehlt es sich, das noch flüssige, aber halb erkaltete Pflastergemisch in Papierkästen auszugliessen, welche mit Olivenöl ausgestrichen sind. Nach dem Erstarren des Pflasters sind die Papierkapseln sofort abzulösen.

Will man es in Stangen ausrollen, so lässt man es soweit erkalten, dass man es mit den Händen kneten kann und rollt es alsdann mit möglichst wenig Wasser aus. — Vorbedingung zur Gewinnung eines Seifenpflasters, welches sich ausrollen lässt, ist, dass die Pflastermasse möglichst wasserfrei ist. Aus diesem Grunde muss völlig ausgetrocknetes Seifenpulver benutzt werden. Zur Vermeidung von Knötchen in dem Pflaster muss, wie das Arzneibuch auch



angiebt, das Seifenpulver zu der halberkalteten Grundmasse unter Umrühren hinzugesetzt werden, auch ist nöthigenfalls das Seifenpulver vorher durch Absieben von zusammengeballten Klümpchen zu befreien.

## Emulsiones.

### Emulsionen. Emulsions.

Die Samen-Emulsionen werden, wenn nicht andere Verhältnisse vorgeschrieben sind, bereitet aus: 1 Th. Samen und so viel Wasser, dass die Emulsion nach dem Durchseihen 10 Th. beträgt.

Die Oel-Emulsionen werden, wenn nicht andere Verhältnisse vorgeschrieben sind, bereitet aus: 2 Th. Oel, 1 Th. fein gepulvertem, arabischem Gummi, 17 Th. Wasser.

Wird *Emulsio oleosa* verschrieben, so ist dieselbe aus Mandelöl zu bereiten.

**Allgemeines.** Unter Emulsionen versteht man flüssige Arzneimischungen, in welchen an und für sich in Wasser nicht lösliche, bez. mit Wasser nicht mischbare Substanzen durch die kunstgerechte Anwendung gewisser Hilfsmittel in wässriger Flüssigkeit derartig fein vertheilt (suspendirt oder emulgirt) werden, dass die Mischung im milch- oder rahmartigen Zustande längere Zeit verbleibt, ohne dass die suspendirte Substanz sich abscheidet. Ein Vorbild für die Emulsionen bietet uns die Milch der Säugethiere, z. B. die Kuhmilch.

Von den in einer Emulsion enthaltenen wesentlichen Bestandtheilen werden unterschieden:

1. Das Emulgendum, d. h. diejenige in Wasser nicht lösliche, bez. mit Wasser nicht mischbare Substanz, welche in feine Vertheilung gebracht (oder emulgirt) werden soll. Seiner Beschaffenheit nach ist das Emulgendum entweder ein Fett oder fettes Oel, Balsam, Harz, Wachs, ätherisches Oel, Kampher, Moschus oder ein diesen Substanzen nahestehender Körper, z. B. Walrat u. a. m. In der Milch ist das Emulgendum das Butterfett.

2. Das Emulgens, d. h. jenes Hilfsmittel, welches geeignet ist, die feine Vertheilung des Emulgendum herbeizuführen. Das Emulgens ist stets ein quellbarer Stoff, dessen emulgirende Wirkung darauf beruht, dass seine wässrige Lösung die einzelnen Fettkügelchen<sup>1)</sup> so innig umhüllt, dass das Bestreben der letzteren, sich zu grösseren Fetttropfchen zu vereinigen, ohne Erfolg bleibt. Das Emulgens ist seiner chemischen Natur nach entweder ein eiweiss- oder ein gummiartiger Körper, z. B. Eiweiss, Eidotter, Gummi arabicum oder ein Schleimstoff, z. B. Traganth.

In der Milch sind die in dieser vorhandenen Eiweissstoffe, Albumin und Kasein, als Emulgens anzusehen.

3. Das Menstruum, d. h. diejenige Flüssigkeit, in welcher das Emulgendum mit Hülfe der Emulgens vertheilt werden soll. Das Menstruum ist stets Wasser oder eine wässrige Flüssigkeit, z. B. ein Dekokt oder ein Infusum. Wenn der letztere Fall eintritt, so ist zu beachten, dass Dekokte und Infusa stets in völlig erkaltetem Zustande zur Bereitung einer Emulsion verwendet werden müssen. Das Menstruum in der Kuhmilch ist das Wasser.

#### Wahre und falsche Emulsionen.

Der Arzt pflegt wahre Emulsionen (*emulsiones verae*) und falsche oder Schein-Emulsionen (*emulsiones spuriae*) zu unterscheiden. Mit ersterem Namen bezeichnet er die aus öhaltigen Pflanzensamen bereiteten, mit dem letzteren alle diejenigen sozusagen künstlichen Emulsionen, bei denen ein besonderes Emulgendum und ein besonderes Emulgens neben dem Menstruum zur Anwendung kommt. S. a. Samenemulsionen.

<sup>1)</sup> Das Gleiche gilt natürlich mutatis mutandis auch für die übrigen Emulgenda.

Diese Unterscheidung ist auch für den Receptar von einiger Wichtigkeit, insofern, als sie ihm in zweifelhaften Fällen bei mangelhafter Verschreibung seitens des Arztes sofort angiebt, was *lege artis* zu dispensiren ist. — Beispielsweise verschreibt der Arzt sehr häufig kurzweg: *Emulsionis Amygdalar.* oder noch kürzer: *Emuls. amygd.* Hier also kann ein Zweifel darüber bestehen, ob eine Emulsion aus Mandelsamen oder eine solche aus Mandelöl gemeint ist. Es ist in diesem Falle jedoch eine Mandelsamenemulsion anzufertigen, weil der Arzt eben nur die Samenemulsion als wahre oder *Emulsio vera* anzusehen gewohnt ist.

Ihrer physikalischen Beschaffenheit nach bilden beide Arten von Emulsionen (*emulsiones verae und spuriae*) milch- oder rahmartige Flüssigkeiten, aus welchen sich die emulgirten Substanzen auch nach längerem Stehen nicht in sichtbaren Tröpfchen oder Klümpchen abscheiden dürfen. Unter dem Mikroskop betrachtet sieht man bei etwa 100—150facher Vergrößerung, dass das Emulgens, also z. B. ein Oel, bei einer guten Emulsion sich in ähnlich feiner Vertheilung befindet, wie etwa das Butterfett in der Milch. Eine solche gelegentliche mikroskopische Vergleichung der Milch mit Emulsionen ist dem Pharmaceuten zu empfehlen.

Die Haltbarkeit auch einer guten Emulsion ist natürlich nicht eine unbegrenzte. Gerade so, wie sich die Milch bei ruhigem Stehen allmählich in eine fettreichere (Rahm) und eine fettärmere (Magermilch) Schicht scheidet, so werden auch in einer Emulsion nach 12—14 Stunden die oberen Schichten fettreicher. Durch Umschütteln lässt sich zunächst wieder eine der ursprünglichen annähernd gleiche Vertheilung bewirken.

Nach längerer Zeit der Aufbewahrung aber wird der Emulsionszustand jeder Emulsion mehr oder weniger aufgehoben; die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass das Emulgens in Folge von Gährungsvorgängen chemische Veränderungen erleidet, welche es nicht mehr befähigen, die Umhüllung der einzelnen Fettkügelchen genügend aufrecht zu erhalten und damit der Kohäsion der Fetttropfen wirksam entgegenzutreten. Störend beeinflusst wird der Emulsionszustand aber auch durch gewisse Zusätze (Chemikalien), welche geeignet sind, das Emulgens chemisch oder physikalisch zu verändern. Hierher gehören: Säuren, saure Salze, saure Sirupe, grössere Mengen von Neutralsalzen, ferner Alkohol und alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Tinkturen.

Die Säuren, sauren Salze und sauren Sirupe wirken dem Emulsionszustande dadurch entgegen, dass sie bei Samenemulsionen das Pflanzeneiweiss<sup>1)</sup> in unlösliche Form bringen (fallen oder koaguliren), ferner aus Gummi arabicum (arabinsäures Calcium) die freie Arbinsäure abscheiden. — Koncentrirte Salzlösungen, ebenso Alkohol wirken physikalisch, indem sie durch Wasserentziehung das im Zustande der Quellung befindliche Emulgens weniger quellbar machen und somit ungünstig beeinflussen.

Solche Zusätze sollte der Arzt bei Emulsionen überhaupt vermeiden; wie sich der Receptar ihnen gegenüber zu verhalten hat, wird später erörtert werden.

Samenemulsionen werden aus Pflanzensamen, welche fettes Oel und die zum Emulgiren hinreichende Menge von Eiweiss- oder Schleimstoffen enthalten, dargestellt, wie z. B. aus den Mandeln, dem Mohnsamen, Hanfsamen. Zu ihrer Darstellung wird der Pflanzensamen einige Male mit Wasser durchmischt und abgewaschen, um den anhaftenden Staub zu entfernen. Diese Operation ist schnell geschehen und wird in dem Mörser, worin das Emulgiren vorgenommen werden soll, ausgeführt. Zur Darstellung der Samenemulsion hat man besondere Mörser, Emulsionsmörser, entweder aus weissem Marmor oder besser aus einer für diesen Zweck besonders hergestellten, sehr harten Porzellanmasse mit Pistill aus Buchsbaumholz. In den gewöhnlichen Mörsern aus Messing wird eine Samenemulsion stets etwas von dem Metall aufnehmen, und in eisernen Mörsern nimmt sie ein schmutziges Aussehen an. Der im Mörser abgewaschene Samen wird noch mit einigen Tropfen Wasser (auf 10,0 g Samen 1 g Wasser) übergossen und nun unter Zerstossen und Reiben vermittels des Pistills zermalt, bis eine herausgenommene Probe zwischen den Fingern keine fühlbaren Stückchen des Samens wahrnehmen lässt. Der Samen bildet nun eine Teigmasse, welche unter allmählich kleinen Zusätzen von Wasser (*Infusum, Dekokt*) zer-

<sup>1)</sup> Die meisten pflanzlichen Eiweissarten werden zu den Kaseinen gerechnet; die letzteren gerinnen nicht beim blossen Erhitzen, wohl aber unter der Einwirkung von Säuren oder Labferment.

theilt und damit gemischt wird. Dann wird die Mischung kolirt, durch Kolatorien entweder aus reiner, locker gewebter Leinwand oder aus sogenanntem Müllertuch. Durch die in dem Samen enthaltenen Eiweiss- und Schleimstoffe wird das in Begleitung dieser Stoffe vorhandene fette Oel in Gestalt mikroskopischer Tröpfchen umhüllt und im Wasser schwebend erhalten. Wird der Samen unangefeuchtet fein gestossen und zerrieben, so wird ein Theil des Oels in etwas grösseren Tröpfchen ausgepresst, welche sich zwar anfänglich emulsionsähnlich mit dem Wasser mischen lassen, sich in der Ruhe aber schneller in Form eines fetten Rahmes abscheiden. Eine Emulsion aus Mandeln oder Mohnsamen bildet eine völlig weisse Flüssigkeit wie Kuhmilch. Der Mohnsamen ist wegen seiner Zähigkeit und seiner geringen Grösse schwer zu zermahlen. Man hat daher bei der Bereitung einer Mohnsamenemulsion ganz besonders darauf zu achten, dass die Zerkleinerung des Samens eine genügende ist, bevor man mit den Wasserzusätzen beginnt.

Aus 1 Th. Samen sollen 10 Th. Emulsion bereitet werden. Als Kolaturverlust rechnet man halb so viel als das Gewicht des Samens beträgt; 1 Th. Samen emulgirt man daher mit  $10\frac{1}{2}$  Th. Wasser. Lycopodiumemulsion wird durch Reiben im Mixturmörser hergestellt und nicht kolirt.

Dieses Verhältniss von 1 zu 10 der zu emulgirenden Samenmenge zur Kolaturmenge findet nur Anwendung bei Mandeln-, Mohnsamen- und Hanfsamenemulsionen. Bei Emulsionen aus Samen und Früchten, welche der Tabelle C. angehören, wie *Semen Hyoscyami*, *Semen Crotonis*, *Semen Cataputiae* etc. hat der Arzt sowohl Samenmenge wie Kolaturmenge anzugeben.

Oelemulsionen nennt man Mischungen aus Wasser und irgend einem fetten Oele, welches mit Hilfe von arabischem Gummi in so kleine Tröpfchen zertheilt ist, dass die Mischung einer Milch gleicht und sich in der Ruhe während mehrerer Stunden nicht schichtet. Zur Darstellung einer Oelemulsion ist es wesentlich, Oel, arabisches Gummi und Wasser in einem gewissen und bestimmten Verhältnisse zu mischen.

Das Arzneibuch schreibt vor, 2 Th. Oel, 1 Th. arabisches Gummi<sup>1)</sup> und 17 Th. Wasser anzuwenden. Würde man diese Mengen einfach zusammen zu mischen versuchen, so würde man eine Emulsion nicht erzielen. Es ist vielmehr nothwendig, Oel, Gummi und Wasser zunächst in einem bestimmten Verhältnisse zusammenzumischen und, nachdem die Emulsionirung beendet ist, den Rest des Wassers hinzuzufügen. Als das geeignetste Verhältniss ist das folgende, von Hager angegebene anzusehen: Man nimmt 2 Th. Oel, 1 Th. Gummi und 1,5 Th. Wasser oder wie die arithmetische Recepturformel lautet: die Hälfte des Oeles an Gummi, die Hälfte der Summe von Oel + Gummi an Wasser.

Die Herstellung einer Oelemulsion erfordert eine gewisse Geschicklichkeit, und fast jeder Pharmaceut bevorzugt eine bestimmte Methode. Das eben angegebene Verhältniss zwischen Oel, Gummi und Wasser 2:1:1,5 wird wohl von allen Receptaren eingehalten, indessen existiren in der Art des kunstgerechten Zusammenmischens Abweichungen, von welchen die nachstehend aufgeführten die wichtigsten sind:

a) Man reibt 1 Th. Gummi mit 1,5 Th. Wasser zu einem dicken Schleime an, setzt auf einmal 2 Th. Oel hinzu und reibt das Gemisch bis zum Emulgiren.

b) Man bringt in den Mörser 1 Th. Gummi, schüttelt in einer besonderen Flasche 2 Th. Oel mit 1,5 Th. Wasser durch, giesst diese Mischung sofort auf das Gummi und reibt nun bis zum Emulgiren.

c) Man mischt 2 Th. Oel mit 1 Th. Gummi gut durcheinander, fügt auf einmal 1,5 Th. Wasser hinzu und emulgirt durch Reiben.

Am sichersten kommt der Anfänger nach c) zum Ziele; es wird wie folgt

<sup>1)</sup> Das vom Arzneibuche vorgeschriebene Verhältniss zwischen Oel und Gummi von 2:1 ist das gebräuchlichste, doch genügt bei leicht emulgirbaren Oelen schon 1 Th. Gummi für 4 Th. Oel.



verfahren: Man bringt in einen Porzellanmörser mit Ausguss 20 g Oel, welche in einer Porzellankruke abgewogen waren, fügt 10 g feingepulvertes arabisches Gummi hinzu und rührt durcheinander, bis Oel und Gummi sich gut gemischt haben. Alsdann fügt man auf einmal 15 g Wasser hinzu, und rührt nun möglichst aus dem Handgelenk so lange, bis ein dicker Rahm sich gebildet hat. Das Gelingen der Emulsion wird durch ein eigenthümlich knackendes Geräusch angezeigt. Mit einem steifen Kartenpapier streift man nun etwa noch an der Wandung des Mörsers und am Pistill ungenügend gemischt anhängendes Oel und Gummi in die Masse und vollendet durch nochmaliges schnelles Rühren die Mischung. Diese aus 2 Th. Oel, 1 Th. Gummi und 1,5 Th. Wasser erhaltene concentrirte Emulsion wird „Emulsum“ genannt.

Erst nachdem in dieser Weise die Vertheilung des Oeles erfolgt ist, setzt man den Rest der vorgeschriebenen Flüssigkeit, also hier 155 g Wasser in kleinen Antheilen unter Umrühren hinzu. Etwa verschriebene weitere Zusätze werden stets der fertigen Emulsion zugefügt.

Bestehen die Zusätze in Substanzen, welche Wasser aufsaugen, wie *Lycopodium*, *Magnesia usta*, gepulverte Salze, trockene vegetabilische Pulver, so dürfen sie nie für sich dem Emulsum direkt zugesetzt werden, sondern müssen entweder vorher mit Wasser angerieben sein oder sie sind dem bereits mit Wasser verdünnten Emulsum zuzusetzen. Im anderen Falle entziehen sie dem Emulsum Wasser und bewirken dadurch die Ausscheidung eines entsprechenden Theiles Oel oder, wie man sagt, ein Umschlagen der Emulsion.

Zur Darstellung bestimmter Mengen Oelemulsion gehören der Vorschrift des Arzneibuchs entsprechend folgende Mengen Oel, Gummi und Wasser:

Oelemulsion	Oel	Arab. Gummi	Wasser zur Darstellung des Emulsums	Wasser zur Vervoll- ständigung der Emulsion
g	g	g	g	g
250,0	25,0	12,5	18,75	193,75
240,0	24,0	12,0	18,0	186,0
200,0	20,0	10,0	15,0	155,0
180,0	18,0	9,0	13,5	139,5
175,0	17,5	8,75	13,12	135,63
160,0	16,0	8,0	12,0	124,0
150,0	15,0	7,5	11,25	116,25
125,0	12,5	6,25	9,38	96,87
120,0	12,0	6,0	9,0	93,0
100,0	10,0	5,0	7,5	77,5
90,0	9,0	4,5	6,75	69,75
80,0	8,0	4,0	6,0	62,0
75,0	7,5	3,75	5,62	58,13
60,0	6,0	3,0	4,5	46,5
50,0	5,0	2,5	3,75	38,75
40,0	4,0	2,0	3,0	31,0
30,0	3,0	1,5	2,25	23,25
25,0	2,5	1,25	1,87	19,38

Die gebräuchlichsten Emulsionen sind Mandelöl-, Mohnöl-, Olivenöl- und Ricinusölemulsion. Olivenöl lässt sich nur mit der Hälfte seines Gewichtes arabischem Gummi vollständig und gut emulgiren; bei Mandelöl und Ricinusöl reicht schon eine geringere Gummimenge hin. *Emulsio oleosa* ist stets eine Mandelölemulsion. Man beachte, dass durch Kälte erstarrte Oele sich nur schwierig bzw. gar nicht emulgiren lassen. Man bringe sie daher zunächst auf mittlere Temperatur.

Die Emulsionen aus Balsamen, wie Copaivabalsam, Perubalsam, werden in ganz gleicher Weise wie die Oelemulsionen bereitet. Bei Perubalsam

nehme man besser etwas weniger Wasser und einige Tropfen Weingeist hinzu z. B. 5 g Perubalsam, 2,5 g Gummi, 3 g Wasser und 10 Tropfen Weingeist. Ueber Wachsemlusionen s. *Cera flava* S. 467.

## Euphorbium.

**Euphorbium. Gummi-resina Euphorbium. Euphorbe.**

Das leicht zerreibliche, mattgelbliche Gummiharz der *Euphorbia resinifera*. Es umhüllt die zweistacheligen Blattpolster, die Blüten-gabeln und die dreiknöpfigen Früchtchen und zeigt eine diesen Pflanzen-theilen annähernd entsprechende Gestalt.

Euphorbium schmeckt andauernd brennend scharf.

Vorsichtig aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Juba II., König von Mauritanien und Getulien (30 v. Chr. bis 24 n. Chr.) verfasste nach Plinius eine kleine Schrift über die das Euphorbium liefernde Pflanze, welche er seinem Leibarzt Euphorbos zu Ehren benannt haben soll. Nach Anderen bedeutet der Name „gutes Futter“ (*εὖ-φρόσιον*, Futter), wahrscheinlich wie „lucus a non lucendo“. Die Schärfe des Gummiharzes war den Alten wohl bekannt und die Angaben über seine Verwendung sind sehr zahlreich. — Die Stammpflanze wurde nach aus der Droge ausgelesenen Resten von Berg beschrieben, nachdem man bis dahin *Euphorbia canariensis* L. dafür gehalten hatte.

**Abstammung und Gewinnung.** *Euphorbia resinifera* Berg ist eine bis 2 m hohe, oft reich verzweigte Pflanze von kaktusähnlichem Habitus, die mit ähnlichen Arten in der Gattung *Euphorbia* die Sektion *Diacanthium* Boiss. bildet. Die vierkantigen fleischigen Stengel tragen statt der Blätter in regelmässigen Zwischenräumen an den Kanten zahlreiche, wenig erhöhte Polster, aus denen zwei kurze Dorne (Nebenblattdorne) hervorragen. Kurz oberhalb der Polster entspringen die kurz und dick gestielten Blütenstände an den oberen Enden der Aeste. Jeder Blütenstand besteht aus einem mittleren sitzenden und zwei seitlichen, kurz gestielten Cyathien<sup>1)</sup> vom gewöhnlichen Bau der Euphorbiaceenblüthen. Die Pflanze enthält das Euphorbium in zahlreichen Milchsclläuchen, die vorwiegend in einer sich nach aussen an den Basttheil der Gefässbündel anschliessenden Schicht liegen, in Gestalt eines weissen Milchsaftes. In den Schläuchen lassen sich beim Behandeln mit Jodlösung die charakteristischen, knochenförmig gestalteten Stärkekörner der Euphorbien erkennen. Schon bei geringen Verletzungen tritt der Milchsaft aus und erhärtet an der Luft.

Die Pflanze scheint auf das Innere Marocco beschränkt und kommt auf den Vorbergen des westlichen Atlas vor. Man sammelt die Droge nordöstlich von der Stadt Marocco im Bezirk Entifa beim Dorfe Kla, und südöstlich von Marocco in der Provinz Dimineh bei Netifa und Imsina im Spätsommer und Herbst, indem die Sammler die Kanten der Stengel anschneiden und das erstarrte Euphorbium später ablösen, wobei Theile der Pflanze mit losgelöst werden. Die Araber nennen die Droge „Ferbioon“; sie soll frisch einen starken und etwas stechenden Geruch besitzen. Beim Sammeln und Verpacken müssen sich die Leute das Gesicht verhüllen. Die Droge wird in Felle verpackt und auf Kameelen in die Hafenorte Mogador, Safi und Daral-Baida geschafft. Der Export beträgt bis 10000 k.

**Beschreibung.** Euphorbium bildet rundlich-eckige, unregelmässige, oft stalaktitenartige Stücke, die meist beim Sammeln mitabgerissene Theile der Pflanze (Stacheln und Stengelfragmente) einschliessen oder doch die Höhlungen zeigen, in denen diese Stücke lagen, bevor sie durch Eintrocknen herausfielen.

<sup>1)</sup> Jede sog. Blüthe der Gattung *Euphorbia* besteht aus zahlreichen einhäusigen und eingeschlechtigen Blüten, von denen viele männliche um eine weibliche centrale Blüthe gruppiert sind, welche Gruppe von einer gemeinschaftlichen Hülle, dem „Cyathium“, umschlossen ist.

Die Form der Stücke entspricht, wie das Arzneibuch angiebt, diesen Einschlüssen. Die einzelnen Stücke sind mattgelblich bis bräunlich, durchscheinend, bestäubt, zerreiblich. Unter dem Mikroskop erscheint es amorph, doch sind hier die oben erwähnten, auffallend geformten Stärkekörner nachzuweisen. Es schmeckt anhaltend und sehr brennend scharf. Gewöhnlich geruchlos, verbreitet es, in grösseren Mengen erhitzt, einen an Weihrauch erinnernden Geruch. Wasser bildet mit Euphorbium keine Emulsion, sondern entzieht ihm nur Gummi und verschiedene Salze. In Wasser ist die Droge wenig löslich, besser in Alkohol, ätherischen Oelen und Aether, doch löst keine dieser Flüssigkeiten das Euphorbium vollständig auf.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl.
Kremel:	13,4	64,6	78,0
Beckurts & Brüche:	18—25	49—68	70—83.

**Bestandtheile.** Nach Henke (Arch. d. Pharm. 1886) enthalten 100 Th. 34,60 Proc. Euphorbon, 26,95 Proc. in Aether lösliches Harz, 14,25 Proc. in Aether unlösliches Harz, 1,10 Proc. Kautschuk, 1,50 Proc. Apfelsäure, 8,10 Proc. mit Alkohol fällbares Gummi und Salze, 12,30 Proc. mit Alkohol nicht fällbares Gummi und Salze, 1,20 Proc. in Ammoniak lösliche Salze und organische Stoffe.

Das Euphorbon  $C_{20}H_{36}O$  bildet weisse, glänzende, luftbeständige Krystalle ohne Geschmack, die die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenken. Schmelzpunkt  $67-68^{\circ}$ . Es ist leicht löslich in Petroleumäther, Chloroform, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton und 90procentigem Weingeist, ferner in 10000 Th. heissen Wassers. Koncentrirte Schwefelsäure färbt es in der Kälte ziegelroth und löst es beim Erwärmen mit rother Farbe. Bei geeigneter Behandlung und Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wurden Kohlenwasserstoffe erhalten, welche zwischen  $80$  und  $350^{\circ}$  übergingen, darunter von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe Heptan und Octan, von solchen der aromatischen Reihe Xylol und als Derivate desselben Trinitroparaxylole und Terephthalsäure.

Das in Aether lösliche Harz schmeckt in neutraler Lösung anfangs schwach, nachher scharf, im Schlunde stark kratzend und erzeugt gepulvert heftiges Niesen und Augenentzündung. Schmelzpunkt zwischen  $42$  und  $43^{\circ}$ . Das in Aether unlösliche Harz reagirt sauer und schmilzt zwischen  $119$  und  $120^{\circ}$ , es schmeckt sehr wenig bitter, meist kratzend, aber etwas zusammenziehend.

Die in Ammoniak löslichen Salze u. s. w. enthalten Schwefelwasserstoff, Chlor, Schwefel-, Salpeter- und Phosphorsäure, Kali, Natron, Magnesia, Eisen und organische Substanzen.

Nach Flüciger giebt sorgfältig ausgelesenes Euphorbium 10 Proc. zerfliessliche Asche, in welcher hauptsächlich Chlorkalium nebst Karbonaten des Natriums und Calciums vorhanden ist. Derselbe fand sonst: Harz 38 Proc., Euphorbon 22 Proc., Gummi 18 Proc., äpfelsaure Salze 12 Proc. und Asche 10 Proc.

Das **Pulvern** des Euphorbiums ist sehr gefährlich. Der dabei aufsteigende Staub erregt nämlich heftiges und anhaltendes Niesen, gefährliche Entzündung der Augen, Nase und des Gesichts, Nasenbluten, Aufschwellen des Gesichts. Das hier zuletzt Gesagte werde besonders beherzigt und nicht vergessen, wenn man Euphorbiumpulver abzuwägen oder mit anderen Stoffen zu mischen hat. Beim Pulvern, welches in einem Stossmörser, der mit einem hölzernen Deckel oder mit Lederdecke versehen ist, im Freien vorgenommen wird, hat der Arbeiter über das ganze Gesicht ein etwas feuchtes Tuch zu binden und auch Handschuhe anzuziehen. Das mittelfeine Pulver wird in einem Siebe mit Deckel durchgeschlagen.

**Aufbewahrung.** Euphorbium soll in der Reihe der vorsichtig aufzubewahrenden Arzneikörper seinen Platz haben. Das Umfüllen und Abwägen des Pulvers ist mit Behutsamkeit auszuführen, um ein Stäuben und Verstreuen zu vermeiden, denn der eingeathmete oder in die Augen aufgestiegene Staub kann Ursache von Entzündungen werden. Nur als feines Pulver kommt es in Gebrauch, z. B. zum *Empl. Cantharid. perpetuum*.

**Anwendung.** Früher wurde das Euphorbium in Gaben von  $0,025-0,05-0,1$  g als Drasticum gebraucht. Es erzeugt leicht heftige Entzündungen des Magens und Darmkanals und wirkt in grösseren Gaben giftig. Gegenmittel sind Opium, schleimige und ölige Mittel. Aeusserlich wird es viel als Rubefaciens, Reizmittel für torpide Geschwüre und als Zusatz zu Vesicatorien angewendet.

Es findet noch ausgedehnte Verwendung in der Veterinärmedizin als Tinktur und in Salben. Man thut gut, wenn man es mit anderen Harzen oder Canthariden zu mengen hat, das Pulver mit etwas Ol. Terebinth. zu besprengen.



## Extracta.

### Extrakte. Extraits. Extracts.

Die zur Bereitung der Extrakte bestimmten Substanzen müssen zer kleinert in dem vorgeschriebenen Grade der Feinheit angewandt werden. — Die wässerigen Auszüge werden sofort bis auf ein Drittel ihres Raummaasses verdampft, einige Tage an einen kalten Ort bei Seite gestellt und durchgeseiht. Die weingeistigen und ätherhaltigen Auszüge werden abgesssen und filtrirt.

Die Auszüge werden dann unter Umrühren im Dampfbade bis zur Extraktstärke eingedampft; bei wässerigen und weingeistigen Auszügen darf die Verdampfungstemperatur 100°, bei ätherischen 50° nicht übersteigen. Die mit Hülfe von Weingeist bereiteten Extrakte sind gegen Ende des Eindampfens mit kleineren Mengen Weingeist zu versetzen und unter Umrühren fertig zu stellen.

Die Extrakte werden hinsichtlich der Konsistenz in 3 Abstufungen bereitet, nämlich

- 1) dünne, welche dem frischen Honig gleichen,
- 2) dicke, welche erkaltet sich nicht ausgießen lassen,
- 3) trockene, welche sich zerreiben lassen.

Die trockenen werden in der Weise bereitet, dass man die Extrakte in Porzellangefässen abdampft, bis sie eine zähe und nach dem Erkalten zerreibliche Masse darstellen, welche letztere man noch warm mit einem Spatel aus dem Gefässe herausnimmt, in dünne Streifen zieht und bei gelinder Wärme trocknet. Ein blankes Eisenstäbchen, welches in die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte und zum Aufkochen erhitzte Extraktlösung (1 = 4) gebracht ist, darf nach dem Erkalten nicht röthlich gefärbt erscheinen.

Trockene narkotische Extrakte werden aus dicken Extrakten bereitet, indem man 4 Th. Extrakt und 3 Th. feingepulvertes Süssholz in einem Porzellangefässe mengt und das Gemisch im Dampfbade austrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verliert. Die trockene Masse wird noch warm zerrieben und ihr so viel feingepulvertes Süssholz zugemischt, dass das Gewicht der Gesamtmenge 8 Th. beträgt.

Lösungen narkotischer Extrakte dürfen, nach folgender Vorschrift bereitet, vorrätig gehalten werden:

10 Th. Extrakt, 6 Th. Wasser, 1 Th. Weingeist, 3 Th. Glycerin.

Unter Extrakten versteht man im Allgemeinen Arzneiformen, welche durch Ausziehen (Extraktion) aus Rohstoffen mit Hülfe verschiedener Lösungsmittel, wie Wasser, Weingeist, Aether u. a. m. und Eindampfen des flüssigen Aus-

zuges bis zur weicheren oder stärkeren Honigdicke oder bis zur Trockne gewonnen werden.

Die Extrakte sollen also die wirksamen Bestandtheile derjenigen Rohstoffe, aus welchen sie dargestellt wurden, in concentrirter Form enthalten.

Damit dieses Ziel erreicht werde, muss in jedem einzelnen Falle das Extraktionsmittel der auszuziehenden Droge, bez. dem in derselben enthaltenen wesentlichen oder wirksamen Bestandtheile angepasst werden.

Sind daher die in einem Rohstoff enthaltenen wirksamen Bestandtheile in Wasser löslich, so bewirkt man die Extraktion mit Wasser; sind sie, wie z. B. Gemische harziger Stoffe, in Wasser unlöslich, aber in Weingeist löslich, so benutzt man letzteren als Extraktionsmittel. Des Aethers bedient man sich nur in wenigen Fällen, und zwar in der Regel dann, wenn die zu extrahirenden Bestandtheile in Aether löslich, zugleich aber so leicht flüchtig sind, dass es geboten ist, die Koncentration des Auszuges bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen. — Unter Umständen benutzt man an Stelle von reinem Aether auch Mischungen von Aether und Weingeist.

**Arten der Extrakte.** Man unterscheidet demnach wässerige, weingeistige, ätherweingeistige und ätherische Extrakte. Da die Säfte der frischen Vegetabilien gewöhnlich auch die wirksamen Bestandtheile in reichlichster Menge enthalten, so werden einige narkotische Extrakte aus den frischen Säften der blühenden Kräuter, nachdem daraus durch geeignete Behandlung die unwirksamen Stoffe (Schleim, Chlorophyll, Eiweiss etc.) entfernt sind, hergestellt.

**Bereitung.** Als allgemein gültige Regeln für die Darstellung der getrennt zu besprechenden wässerigen, weingeistigen und ätherischen Extrakte sind nachstehende anzuführen:

1) Es dürfen nur beste Vegetabilien und, wo dies zulässig, in möglichst zerkleinertem Zustande verarbeitet werden.

2) Das Ausziehen und Extrahiren ist so auszuführen, dass die möglichst geringe Menge des Lösungsmittels angewendet wird, weil ein langes Erhitzen der Extraktlösungen Zersetzungen im Gefolge hat.

3) Das Maceriren ist bei 15 bis 20° vorzunehmen und soll bei wässerigen Extrakten die Dauer von 48 Stunden nicht überschreiten, damit nicht durch Gährungsvorgänge, Schimmeln etc. Zersetzung der Extraktlösungen eintritt.

4) Vegetabilien, welche mit kochend heissem Wasser ausgezogen werden sollen, also für Wasser schwer durchdringbar sind, wird man zweckmässig vorher 12 Stunden maceriren und dann im Dampfbade 2 bis 3 Stunden erhitzen (wenn möglich in Steintöpfen).

5) Alle Extraktlösungen (ohne Ausnahme) müssen im Dampfbade oder besser noch im Vacuumapparate, niemals aber über freiem Feuer eingedampft werden.

6) Es dürfen zum Eindampfen nur Porzellan- oder unglasirte Thonschalen Verwendung finden, niemals aber Metallgefässe, auch nicht Zinnschalen, weil die Extrakte, sobald sie anfangen, concentrirter zu werden, in letzteren, welche die Hitze besser leiten, zu stark erhitzt werden, und meistens eine dunklere Färbung, oft sogar brenzlichen Geruch annehmen. Im Nothfalle könnte man die dünnen Extraktlösungen bis zur Sirupskonsistenz in Zinnschalen unter beständigem Rühren eindampfen, das Eindampfen aber hierauf in Porzellan- oder Thonschalen zu Ende führen.

7) Es muss während des Eindampfens dauernd gerührt werden, da, wie schon unter 6 erwähnt, durch Abkürzung der Abdampfzeit stets ein hellfarbigeres Extrakt von besserem Geruch erzielt wird. Das Rühren darf also nicht auf längere Zeit unterbrochen werden, weil sich sonst schnell eine für die Wasserdämpfe undurchdringbare Haut auf der Oberfläche bildet und das Ganze sich dann stark erhitzt, besonders in Zinnkesseln.

8) Zu spirituösen Extrakten müssen, sobald sie Sirupskonsistenz erreicht haben, von Zeit zu Zeit Weingeistzusätze (das Spiritusdestillat kann man dazu benutzen) gemacht werden, um die harzigen Ausscheidungen wieder gleichmässig zu vertheilen.

**Extraktkonsistenz.** Man unterscheidet je nach dem Konsistenzgrade der kalten Extrakte:

1) Dünne Extrakte, welche dem frischen (flüssigen) Honig gleichen, sich also giessen lassen: *Extractum tenue*.

2) dicke Extrakte, welche sich nicht giessen lassen, von der Konsistenz des auskrystallisirten Honigs: *Extractum spissum*.

3) trockene Extrakte, welche sich zu Pulver zerreiben lassen: *Extractum siccum*. Trockene narkotische Extrakte etc. S. 639.

A. Wässrige Extrakte. Die Zerkleinerung der Vegetabilien spielt bei der Darstellung der wässrigen Extrakte, welche meist in Wasser klar löslich sein sollen, eine wichtige Rolle. Wenn es sich nicht um Substanzen mit hohem Schleimgehalt handelt, ist der Regel nach im Interesse eines vollkommenen Ausziehens eine möglichste Zerkleinerung erwünscht. Man verarbeitet also *Cortex Cascarillae*, *C. Chinae*, *Stipites Dulcamarae*, *Radix Liquiritiae*, *Rhizoma Graminis*, *Lignum Campechianum*, *Lignum Quassiae* u. s. w. als grobes Pulver, dagegen schleimreiche Substanzen, wie *Radix Gentianae*, *R. Rhei*, *R. Taraxaci* in Form staubfreier Species.

Die Kräuter schneidet man je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger fein und befreit sie vor allen Dingen durch sorgfältiges Absieben von Staub.

Das Ausziehen bewirkt man am besten so, dass man die Substanz mit der vorgeschriebenen Menge Wasser 12 bis 24 Stunden macerirt, dann abpresst, den Pressrückstand aber mit der genügenden Menge heissen Wassers übergiesst und nach 3 bis 6stündigem Stehenlassen das Auspressen wiederholt.

Als Ansatzgefässe eignen sich für Apotheken mittlerer Grösse am besten Steintöpfe oder kleinere Fässer, da die Extrakte gegenwärtig doch in erheblich geringeren Mengen dargestellt und verbraucht werden als früher. Für den fabrikatorischen Betrieb hat Hager in seinem Kommentar zur Pharm. Germ. II. Bd. I, 656 ein „Extrahirfass mit Pressvorrichtung“ angegeben. Wir verzichten auf die Wiedergabe dieser Vorrichtung um so mehr, als heute wohl jedes pharmaceutische Laboratorium mit einer geeigneten Presse ausgestattet ist, welche auch für diesen Zweck völlig ausreicht. In den letzten Jahren hat sich besonders die Differential-Hebelpresse eingeführt, bei deren Benutzung man keiner Presssacke bedarf.

**Das Klären der Extraktlösungen.** Durch die Behandlung mit kaltem Wasser wird das in jeder Pflanze enthaltene Pflanzeneiweiss in Lösung gebracht, welches beim Eindampfen gerinnen, das Extrakt also trüben würde. Es ist daher nothwendig, dieses Eiweiss vor dem Eindampfen zu beseitigen. Zu diesem Zwecke vermischt man beide Auszüge, d. h. den mit kaltem und mit warmem Wasser bereiteten, setzt verrührtes Fliesspapier hinzu und kocht ohne Verzug entweder über freiem Feuer oder im Kochkessel mit gespannten Dämpfen auf. Unter diesen Umständen wird das Eiweiss coagulirt und klärt mit Hülfe der Papierfaser die Extraktlösung. Filtrirt man nun durch Flanellspitzbeutel, die man vorher durch Aufgiessen mit in Wasser verrührtem Filtrirpapier gedichtet hat und giesst das zuerst Ablaufende einige Male zurück, so erhält man mit leichter Mühe blanke Filtrate, die im Vacuumapparate stets, und beim Abdampfen auf dem Dampfbade meist klar lösliche Extrakte liefern. Oder man kocht die vereinigten Auszüge auf, dampft sie sofort (ohne zu koliren) bis auf ein Drittel ihres Volumens ein, stellt einige Tage an einem kalten Orte zum Absetzen bei Seite, decanthirt und giesst durch einen Spitzbeutel. Die klare Lösung wird bis zur Extraktkonsistenz eingedampft.



In einigen Fällen ist es zweckmässiger, der konzentrirten Lösung etwas Weingeist zuzusetzen, mehrere Tage bei Seite zu stellen, zu dekanthiren, hierauf zu koliren bez. zu filtriren, den Weingeist durch Destillation abzuziehen und den Rückstand einzudampfen. Bei den einzelnen Extrakten werden noch nähere Angaben hierzu gemacht werden.

Hat man Vegetabilien zu extrahiren, welche wie *Gentiana* oder *Taraxacum* Pektin oder Inulin enthalten, so muss der zweite Auszug gleichfalls auf kaltem Wege hergestellt werden, weil sich diese Substanzen, deren Uebergehen in das Extrakt vermieden werden soll, nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser lösen.

Eine Substanz mit heissem Wasser zu übergiessen, ohne dass eine Maceration vorhergegangen ist, wie das Arzneibuch z. B. bei *Extractum Cascarillae* vorschreibt, ist nach Dieterich irrationell und fehlerhaft.

Wie dies schon aus den Generalregeln hervorgeht, muss man zur Abkürzung des Abdampfens nur soviel Wasser zur Extraktion anwenden, als gerade nöthig ist, um den Rohstoff zu erschöpfen.

In den heissen Sommermonaten lasse man den kalten Aufguss nicht länger als 12–24 Stunden stehen, weil sonst die Lösung leicht in Gährung geräth oder schimmelt.

Aus demselben Grunde ist auch die Frage, ob wässrige Extrakte besser durch Perkolation oder Maceration hergestellt werden, zu Gunsten der Maceration zu beantworten, weil eine Perkolation zu lange Zeit in Anspruch nimmt, bei Anwendung dieses Verfahrens also meist verdorbene Extraktlösungen resultiren würden.

Das Eindampfen muss durch anhaltendes Rühren beschleunigt werden, um den Erhitzungsprocess möglichst abzukürzen; es sind dabei Metallschalen zu vermeiden (siehe Generalregeln). Wer irgend in der Lage ist, verwende den Vacuumapparat, welcher weiter unten beschrieben ist, denn er liefert stets ein weit wirksameres Präparat wie das offene Dampfbad und ist viel leistungsfähiger; doch dürfen nur solche Apparate Verwendung finden, die über 1 mm stark zinnplattirt sind.

Scheiden wässrige Extrakte, wie z. B. *Extractum Cascarillae*, beim Eindampfen harzige Theile aus, so kann man etwas weiter eindampfen, als nothwendig ist und sie alsdann durch Zusatz von Weingeist auf die vorschriftsmässige Konsistenz bringen. Auf diese Weise erzielt man dann stets homogene Extrakte.

B. Weingeistige Extrakte. Die Darstellung der weingeistigen Extrakte erfolgt durch Maceration oder Digestion der möglichst zerkleinerten Substanzen mit mehr oder weniger verdünntem Weingeist, darauf folgendem Auspressen, Filtriren, ferner Abdestilliren des Weingeistes und Abdampfen der zurückbleibenden Extraktlösung unter anhaltendem Umrühren. Sobald sich hierbei harzige Substanzen ausscheiden, setzt man von dem abgezogenen Weingeiste entsprechende Mengen hinzu und sucht durch fleissiges Umrühren während des weiteren Abdampfens ein gleichmässiges Extrakt zu erzielen. Den Rest des abgezogenen Weingeistes kann man wieder zum Extrahiren neuer Mengen des nämlichen Rohstoffes benutzen.

Um einen möglichst geringen Verbrauch des kostspieligen Lösungsmittels zu ermöglichen, verwendet man die Substanzen in grober Pulverform. Obgleich das Pulvern aromatischer Vegetabilien ein vorheriges Trocknen voraussetzt und damit einen Verlust an flüchtigen Stoffen bedingt, so kommt der letztere doch nicht in Betracht, weil beim Abdampfen der Auszüge ohnehin der grösste Theil der flüchtigen Stoffe verjagt wird. Das Destillat bei der Darstellung von *Extr. Absynthii* z. B. ist stets durch gleichzeitig übergehendes ätherisches Oel mehr oder weniger braungrün, und um so dunkler gefärbt, je wasserhaltiger das Spiritusdestillat wird. Bei nicht zu grossen Mengen kann man hier, da bei weingeistigen Extrakten Schimmelbildung oder das Auftreten einer Gährung

nicht zu befürchten ist, die Methode des Perkolirens oder Deplacirens anzuwenden; jedoch muss man sich auf einen langsameren Verlauf der Arbeit gefasst machen. Man verfährt dann genau so, wie dies unter *Extracta fluida I* beschrieben ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die vereinigten Auszüge filtrirt, abdestillirt und eindampft.

Mit der Maceration kommt man natürlich viel schneller zum Ziele.

Benutzt man den Vacuum-Apparat zum Abdampfen der weingeistigen Extrakte, so werden meist gleich homogene Extrakte resultiren; auch erhält man auf diese Weise stets hellere Extrakte als bei dem Verdampfen unter gewöhnlichem Luftdruck.

Einige narkotische Extrakte werden aus frischen Vegetabilien hergestellt. Dieses Verfahren ist unter *Extractum Belladonnae* erläutert.

### C. Aetherische oder ätherweingeistige Extrakte.

Auch hier gilt für die Zerkleinerung der Vegetabilien das bereits im vorigen Abschnitt Gesagte. Bei der Aether-Extraktion bewährt sich wohl am besten das Verdrängungsverfahren, weil es mit dem geringsten Aetherverlust arbeitet. Von den (im bedeckten Trichter) filtrirten Auszügen destillirt man unter Benutzung des Liebig'schen Kühlers den Aether oder Aetherweingeist durch Einstellen des Kolbens in heisses Wasser ab und dampft die zurückbleibende Extraktlösung in einer Porzellanschale im Dampfbade bis zur vorgeschriebenen Dicke ein. Man benutzt hierzu sehr vortheilhaft den Hager'schen Dunstsammler. (Vorsicht wegen der Feuersgefahr!)

Ausser den vorher besprochenen Extrakten giebt es noch drei Arten, welche hier erwähnt werden müssen, nämlich die trockenen narkotischen Extrakte, die Lösungen narkotischer Extrakte und die Fluidextrakte, welche letzteren in einem besonderen Kapitel unter *Extracta fluida* behandelt sind.

a) Trockene Extrakte werden in der Weise bereitet, dass man die Extraktlösungen so weit eindampft, bis eine herausgenommene und erkalte Probe sich zu einem groben Pulver zerreiben lässt. Nun zerzupft man die noch warme Extraktmasse in dünne Lamellen, breitet diese über Pergamentpapier aus und lässt bei einer 35° nicht übersteigenden Wärme im Trockenschranke nachtrocknen. Das vollständig ausgetrocknete Extrakt wird in einem angewärmten Mörser grob zerrieben und ohne Verzug in völlig trockne kleine Flaschen, welche gut zu verschliessen sind, gebracht.

b) Trockene narkotische Extrakte. Narkotische Extrakte werden sehr häufig vom Arzte zu Pulvermischungen verordnet und zu diesem Zwecke in trocknen Verreibungen vorrätzig gehalten, zu welchen das Arzneibuch Süssholzpulver vorschreibt. Man verfährt bei der Darstellung derselben am besten so, dass man in einem entsprechend grossen Porzellanmörser 120 Theile vorher sorgfältig getrocknetes Süssholzpulver ausbreitet und nun auf das Pulver, ohne dass man die Mörserwandung mit dem Extrakt berührt, z. B. 100 Th. *Extr. Belladonnae* wägt. Man stellt nun den Mörser ins Dampfbad mit der Vorsicht, dass man ein Tuch unterlegt, vermischt durch Rühren mit einem Spatel das Extrakt mit dem Pulver so lange, bis eine möglichst vollständige Vertheilung des Extrakts mit dem Süssholzpulver erreicht ist, nimmt nun den Mörser vom Dampfbade, arbeitet die Masse tüchtig durch und bringt hierauf die Mischung auf Pergamentpapier dünn ausgebreitet in den Trockenschrank. Nachdem die Masse bei einer Temperatur von 30–35° einige Tage getrocknet worden ist, lässt sie sich pulvern und durch ein geeignetes Sieb schlagen. Vor dem Pulvern stellt man das Gewicht der trocknen Masse fest und setzt ihr noch so viel getrocknetes Süssholzpulver hinzu, dass das Gesamtgewicht 200 Theile beträgt. Man bewahrt die trockenen narkotischen Extrakte am besten in kleinen, gut verschlossenen Flaschen an einem trockenen Orte unter den Mitteln der Tabelle C. auf und fügt der Signatur noch hinzu: „*Sumatur duplex*.“ Sehr zweckmässig sind als Verschluss Glasstopfen mit Füllung von Chlorcalcium oder Aetzkalk.

## c) Extraktlösungen.

Die Zweckmässigkeit der Lösungen narkotischer Extrakte, mit Hülfe deren man kleine Mengen der Extrakte leicht und bequem abwägen kann, wurde bereits von Pharm. Germ. II. anerkannt, deren Vorschrift von dem Arzneibuch übernommen worden ist.

10 Theile Extrakt werden in 6 Theilen Wasser, 1 Theile Weingeist und 3 Theilen Glycerin gelöst. Diese Lösungen halten sich lange Zeit, doch wird man grössere Mengen nicht vorrätig halten. Sie sind meist klar, indess ist ein jedesmaliges Umschütteln vor dem Gebrauche anzurathen, da sich in den Lösungen im Verlaufe der Aufbewahrung doch stets ein grösserer oder geringerer Bodenansatz bildet.

Der Signatur des Standgefässes ist ebenfalls „*Sumatur duplum*“ hinzuzufügen; auch empfiehlt es sich, die Anzahl der Tropfen, welche 1 g der Extraktlösung entsprechen, auf dem Gefässe zu vermerken, weil die Tropfenzahl von der Art des Gefässes abhängig ist.

**Aufbewahrung.** Die nach obigen Methoden hergestellten Extrakte halten sich bei sorgsamer Aufbewahrung vorzüglich. Bei den dünnen und dicken Extrakten hat man darauf zu achten, dass sie nicht eintrocknen, bei den trockenen, dass sie nicht Feuchtigkeit anziehen und zusammenbacken.

Dünne und trockene Extrakte bewahrt man in weithalsigen Glasflaschen mit Korkstopfen auf; grob gepulverte trockene Extrakte konserviren sich besser als feingepulverte, welche leichter zusammenbacken. Da die Korkstopfen sehr leicht an dem Flaschenhals festkleben, falls Extrakt an dem Flaschenhalse haftet, so legt man besser ein Stück trockenes Pergamentpapier oder Stanniol über die Oeffnung der Flasche und drückt nun den Stopfen fest ein, um ihn noch mit Pergamentpapier zu überbinden. Trockene Extrakte schütte man aus demselben Grunde nie aus der Flasche heraus, sondern benutze stets, wenn dies auch etwas umständlicher ist, einen Löffel zum Herausnehmen. Glasstopfen als Verschluss sind unpraktisch, da sie selten gut schliessen.

Die dicken Extrakte werden in Gefässen aus Steingut oder Porzellan mit gut schliessenden Deckeln von derselben Masse aufbewahrt, wobei zu bemerken ist, dass der Rand des Gefässes stets von Extrakt frei zu halten ist, damit der Deckel nicht anklebt, sondern sich leicht abnehmen lässt. Thongefässe sind nur dann zulässig, wenn sie unglasirt sind, weil fast alle Glasuren auf Thon Bleioxyd enthalten, welches von den fast in jedem Extrakte vorhandenen Pflanzensäuren gelöst wird. Alle Extrakte bewahrt man am besten an einem trockenen und nicht zu warmen Orte, also in der Materialkammer auf.

**Prüfung.** Während man sich früher nur auf den Geruch und Geschmack verliess, um die Identität eines Extraktes festzustellen, ist man in neuerer Zeit bemüht gewesen, namentlich für die narkotischen Extrakte brauchbare, genauere Methoden zur Identitäts- und Werthbestimmung aufzufinden, welche hauptsächlich auf der quantitativen Bestimmung des Alkaloidgehaltes der narkotischen Extrakte beruhen.

Das Arzneibuch hat wohl mit Rücksicht darauf, dass die vorgeschlagenen Methoden der Verbesserung noch fähig sind, im Allgemeinen von der Werthbestimmung der Extrakte abgesehen, nur für *Extractum Opii* ist eine Bestimmung des Morphingehaltes vorgeschrieben worden.

Alle Extrakte sollen frei von Kupfer sein.

Die Prüfung auf Kupfer geschieht in der von dem Arzneibuche angegebenen Weise. Ein blankes Eisenstäbchen, welches in die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte und zum Aufkochen erhitzte Extraktlösung (1:4) gestellt ist, darf, nach dem Erkalten der Lösung herausgenommen und mit warmem Wasser abgewaschen, nicht röthlich erscheinen. Die röthliche Färbung rührt selbstverständlich von einem Kupferüberzuge des Eisens her. Die Prüfungsmethode



ist für praktische Zwecke scharf genug, aber nicht genügend, um sehr geringe Mengen Kupfer aufzufinden, wie dieselben angeblich in allen Pflanzen natürlich vorkommen sollen.

Es ist in den letzten Jahren versucht worden, Identitätsreaktionen für eine Anzahl von Extrakten, namentlich mit Rücksicht auf die narkotischen

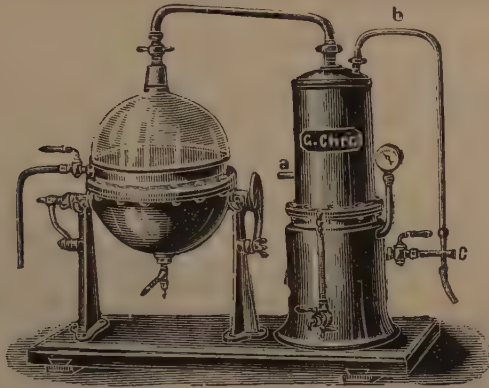


Fig. 144. Kleiner Versuchs-Laboratorium-Vacuum-Apparat von G. Christ-Berlin.

Extrakte festzustellen. Wir sehen davon ab, die gemachten Angaben hier oder bei den einzelnen Extrakten wiederzugeben. Bestimmend hierfür sind zwei Gründe: Erstens sind die gemachten Angaben bereits angezweifelt worden,



Fig. 145. Kleiner Versuchs-Laboratorium-Vacuum-Apparat von G. Christ-Berlin.

sodann ist die sichere Bestimmung eines unbekannten Extraktes eine sehr schwierige Sache, an welche sich nur der heranwagen sollte, der sich selbst das nöthige Zutrauen schenkt. Im Allgemeinen rathen wir dringend, ein Extrakt, von welchem man nicht genau weiss, was es ist, einfach wegzuwerfen. Man erspart sich dadurch in der Regel viel Aergerniss.

### Beschreibung der Apparate zur Extraktbereitung.

Die zur Herstellung von Extrakten nothwendigen Apparate werden in diesem Kapitel zusammenhängend behandelt. Die gemachten Angaben beziehen sich auf Apparate, welche von der Firma G. Christ-Berlin konstruirt wurden.

Die Extraktionsapparate werden sich nur für grössere Betriebe eignen, doch mögen dieselben auch hier Platz finden.

#### I. Vacuum-Apparate.

##### a) Versuchs-Laboratorium-Apparat.

Diese Apparate dienen zum Verdampfen kleinerer Flüssigkeitsmengen, da sie in der Verdampfschale nur etwa 5–6 Liter Flüssigkeit aufnehmen können.



Fig. 146.  
Kolben-Luftpumpe für Vacuum-Apparate  
von G. Christ-Berlin.

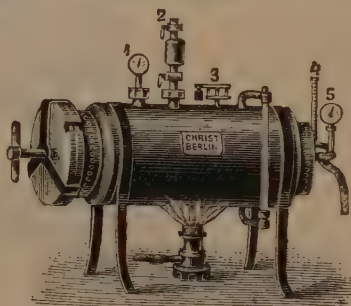


Fig. 147.  
Vacuum-Trocken-Apparat von G. Christ-Berlin.

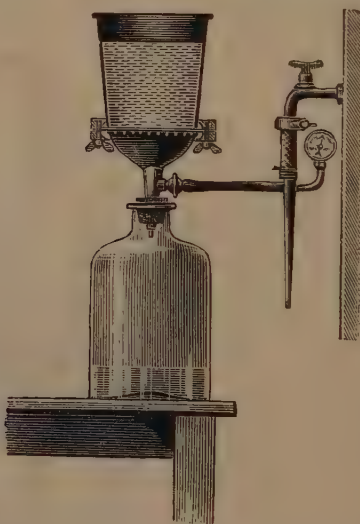


Fig. 148.  
Vacuum Filtrir-Apparat von G. Christ-Berlin.

Das Erwärmen dieser Apparate geschieht entweder mittelst Dampf durch Doppelmantel resp. Schlange oder mittelst durch Gas- oder Spiritusflamme geheiztem Wasserbad. Auch werden dieselben passend zum Einsetzen in vorhandene Dampfapparate geliefert.

Die Konstruktion der Kondensatoren richtet sich darnach, ob in den Apparaten alkoholische oder nur wässrige Verdampfungen vorgenommen werden sollen, da im ersteren Falle die übergelenden Alkoholdämpfe aufgefangen, also wiedergewonnen werden. Das Evacuiren der Apparate geschieht entweder mittelst Kolbenluftpumpe, Fig. 146, oder wenn eine Wasserleitung mit genügendem Druck vorhanden ist, mittelst einer Wasserstrahlpumpe.

Die Firma G. Christ, Berlin, hat bei Verwendung der Wasserstrahlpumpen eine wesentlich vereinfachte, ihr gesetzlich geschützte Neuerung dadurch eingeführt, dass die Wasserstrahlpumpe direkt mit dem Kondensator verbunden ist und somit ein und dieselbe Wassermenge gleichzeitig zum Kühlen und Evacuiren dient.

Die Figuren 144 und 145 zeigen diese neuen Anordnungen, bei denen c die Wasserstrahlpumpe und b das Verbindungsrohr zum Kondensator anzeigt.

Fig. 144 zeigt einen Laboratorium-Vacuum-Apparat für Dampfheizung mit Kondensator für alkoholische Destillationen.

Fig. 145 zeigt einen derartigen Apparat mit Warmwasserbad und Kondensator für nur wässerige Destillationen.

Während bei Fig. 144 die Verdampfeschale aus Kupfer, das entweder verzinnt oder zinnplattirt ist, zeigt, ist bei Fig. 145 die Verdampfeschale von Porzellan, die, herausnehmbar, direkt im Wasserbad sich befindet.

Fig. 147 zeigt einen Vacuum-Trocken-Apparat für Warmwasserheizung. In dem inneren Cylinder befinden sich herausnehmbare Böden, auf welche die Schaa len, die die zu trocknende Substanz enthalten, gestellt werden.

Fig. 148 zeigt einen Vacuum-Filtrir-Apparat für schwer durchgehende Flüssigkeiten.

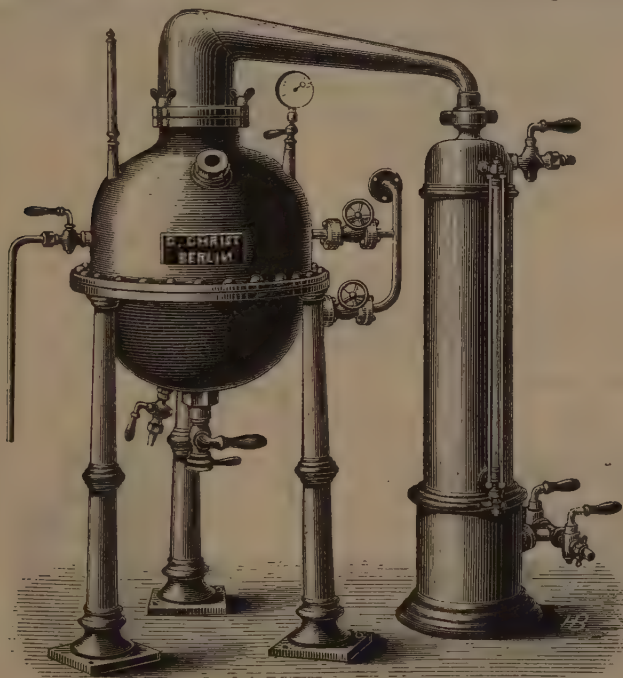


Fig. 149. Grösserer Vacuum-Apparat von G. Christ-Berlin.

#### b) Grössere Vacuum-Apparate für pharmaceutische Laboratorien.

Diese Apparate dienen bereits zur Darstellung relativ grösserer Mengen von pharmaceutischen Präparaten und sind derartig konstruirt, dass in ihnen sowohl wässerige als auch alkoholische Flüssigkeiten mit Wiedergewinnung des Alkohols verdampft werden können. Diese Apparate werden sowohl für Dampf- als auch bei sehr empfindlichen Präparaten für Warmwasserheizung eingerichtet.

Fig. 149 zeigt einen derartigen Vacuum-Apparat für Dampfheizung mit Doppelboden. Das auf der Abbildung sichtbare zweite Dampfventil dient dazu, Dampf in das Innere des Apparates zum Ausdampfen desselben beim Reinigen zu leiten. Der Apparat ist mit Schaufenster, „Mannloch“, Einsaugehahn mit Rohr, Vacuummeter und Thermometer, sowie einer Vorrichtung zum Probeentnehmen während des Arbeitens versehen.



## II. Extraktions-Apparate.

Auch für diese Apparate eine einheitliche Konstruktion anzugeben ist nicht gut möglich, da dieselbe abhängig ist sowohl von der Beschaffenheit des zu extrahirenden Materials als auch von dem zu verwendenden Extraktionsmittel und schliesslich noch von der Temperatur, bei welcher extrahirt werden soll. Ferner wird die Extraktion auch im luftverdünnten Raume vorgenommen, so dass also eine Vereinigung von Extraktion und Evacuierung eintritt.

Fig. 150 zeigt einen kleineren Extraktions-Apparat. Derselbe besteht in der Hauptsache aus drei auseinandernehmbaren Theilen, der unteren Blase, dem mittleren Extraktionsraum und dem oberen Kühler.

In der Blase werden entweder mittelst Dampf oder direkter Flamme Dämpfe entwickelt, die das, in dem mittleren Raume befindliche, Extraktionsgut durchdringen, dieses extrahiren und als Extrakt in die Blase zurückfliessen. Ein Dreiweghahn gestattet nach vollendeter Extraktion die Dämpfe aus der Blase oder dem Extraktionsraume direkt in die Kühlschlange behufs Wiedergewinnung zu leiten.

Einen grösseren Extraktions-Apparat, bei welchen die einzelnen Theile getrennt montirt sind, zeigt Fig. 151.

Der Apparat besteht der Hauptsache nach aus der unteren Destillirblase, dem oben befindlichen Kühler



Fig. 150. Laboratorium-Extraktions-Apparat von G. Christ-Berlin.

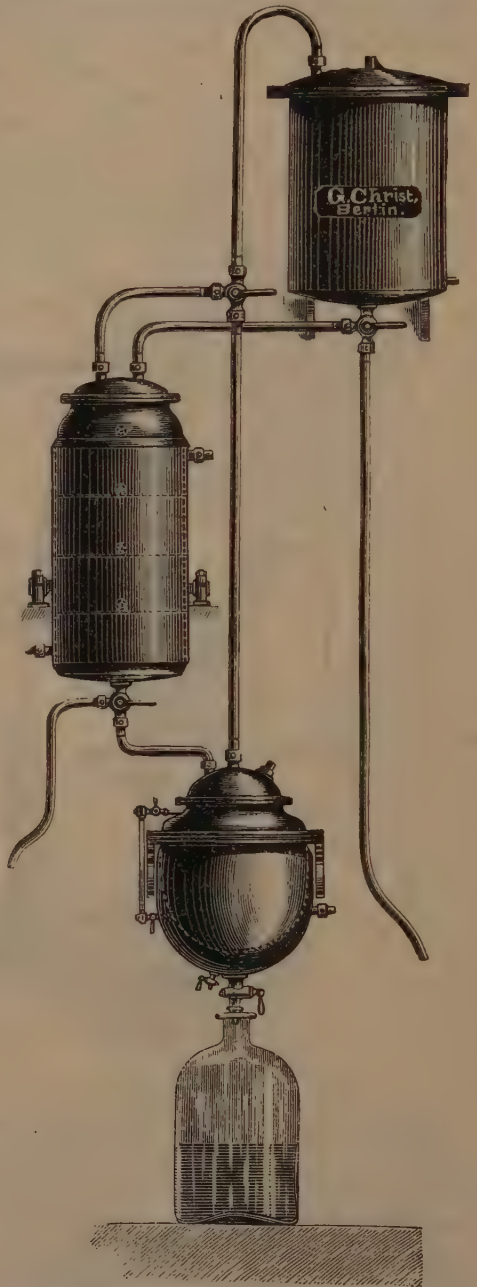


Fig. 151. Extraktions-Apparat von G. Christ-Berlin.

und zwischen beiden dem eigentlichen Extraktionscylinder. Der Apparat gestattet nun eine dreifache Verwendung und zwar:

1. Extraktion mit direkt heissen Dämpfen;
2. Extraktion mit abgekühlten Dämpfen, also mit Flüssigkeiten und
3. Wiedergewinnung des zur Extraktion verwendeten Lösungsmittels, also z. B. Alkohol oder Aether, sowohl aus dem Extrakt in der Blase als auch aus dem zu extra-

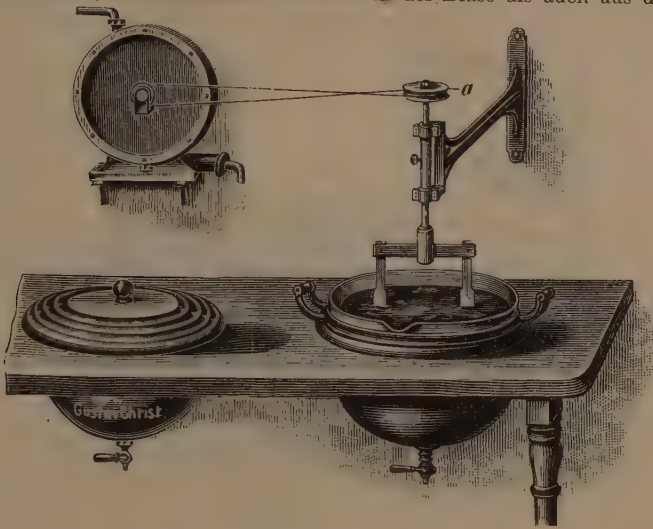


Fig. 152. Wasserturbine mit Rührwerk von G. Christ-Berlin.

hirenden Material im Extraktionscylinder. Die ersten zwei Manipulationen werden durch Umstellen eines Dreiwegehahns erreicht, wodurch entweder der Dampf aus der Blase direkt in den Extraktionscylinder tritt, diesen durchströmt, um als Flüssigkeit in die Blase zurückzugelangen und diesen Weg beliebig oft zurückzulegen, also bis zur voll-

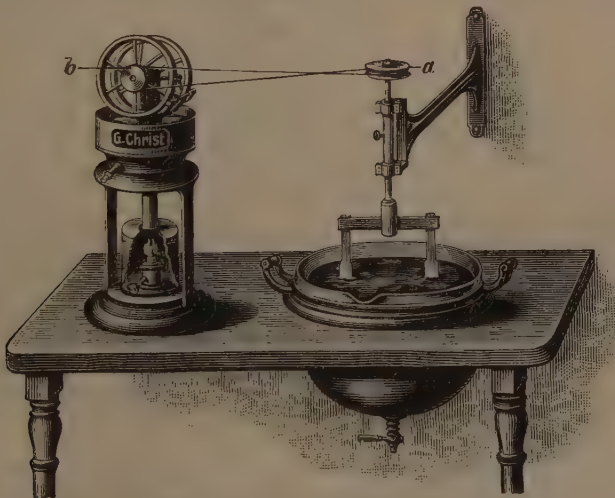


Fig. 153. Heissluftmotor mit Rührwerk von G. Christ-Berlin.

ständigen Extraktion; oder die Dämpfe gehen vorher durch die Kühlschlange, gelangen als abgekühlte Flüssigkeit in den Extraktionscylinder, von hier als Extraktlösung in die Blase und so weiter kontinuierlich im Kreislauf. Eine Probevorrichtung lässt jeder Zeit den Fortschritt der Extraktion beobachten. Nach vollendeter Extraktion wird das Lösungsmittel, also Alkohol oder Aether aus Blase und Extraktionscylinder durch den Kühler angetrieben und auf diese Weise wiedergewonnen. Der Verlust an Lösungsmittel

bei diesem kontinuierlichen Arbeiten ist ein äusserst geringer. Zu erwähnen ist noch, dass der Extraktionscylinder zum bequemen Füllen und Entleeren um seine Axe umlegbar ist.

Das Princip dieser Extraktionsmethode kann auf jede andere Apparat-Konstruktion je nach der Natur des zu extrahirenden Materials übertragen werden. Die Extraktion kann, wie bereits angegeben, auch im luftverdünnten Raume vorgenommen werden.

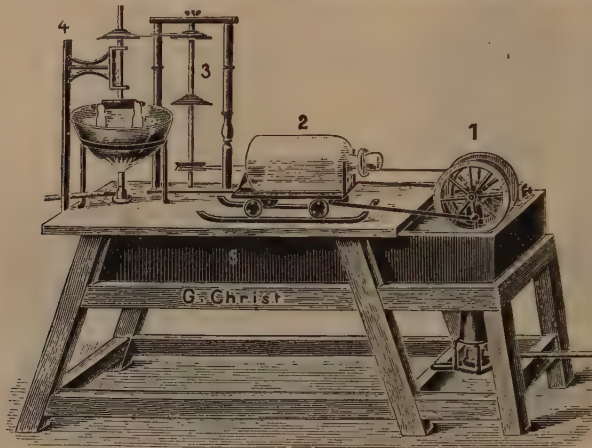


Fig. 154. Heissluftmotor mit Rühr- und Schüttelwerk von G. Christ-Berlin.

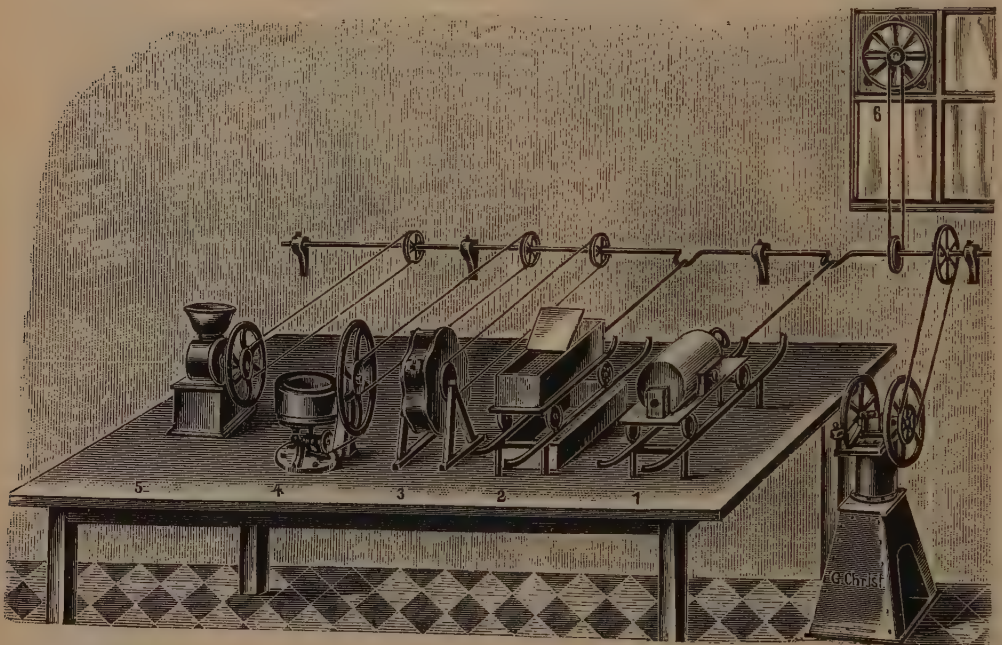


Fig. 155. Heissluftmotor mit verschiedenen Arbeitsmaschinen von G. Christ-Berlin.

### Die Kleinmotoren im Dienste der pharmaceutischen Laboratorien.

Von kleineren Kraftmaschinen kommen für Arbeitsleistungen in den Laboratorien hauptsächlich nur zwei Motoren in Anwendung und zwar Wasserturbine und Heissluftmotoren.



Fig. 152 zeigt eine Wasserturbine, die ein Rührwerk treibt. Diese Turbine könnte gleichzeitig noch ein zweites Rührwerk betreiben. Da jedoch diese Turbinen von dem Vorhandensein einer entsprechend kräftigen Wasserleitung abhängig sind, so finden die in jeder Weise von vorhandenen Kraftquellen unabhängigen Heissluftmotoren jetzt häufigere Verwendung zu Arbeitsleistungen in den Laboratorien. Die Heissluftmotoren werden von der Firma G. Christ, Berlin, in drei Grössen in den Handel gebracht. Die Heizung derselben geschieht entweder mittelst Gas-, Spiritus- oder Petroleum-Brenner.

Fig. 153 zeigt den kleinsten Heissluftmotor, ein Rührwerk treibend.

Fig. 154 zeigt die zweite Grösse der Heissluftmotoren, eine Flaschenschüttelvorrichtung und gleichzeitig ein Rührwerk treibend.

Motor, Arbeitsmaschinen und Wasserkühlbehälter sind zusammen auf einen Tisch montirt.

Fig. 155 zeigt den Heissluftmotor Grösse 3 von etwa  $\frac{1}{10}$ -Pferdekraft, wie derselbe zum Betrieb von, in:

1. Schüttel-Flaschen-Vorrichtung,
2. Schüttel-Sieb-Vorrichtung,
3. Kugelmühle,
4. Centrifuge,
5. Excelsiormühle,
6. Ventilator,

verwendet werden kann.

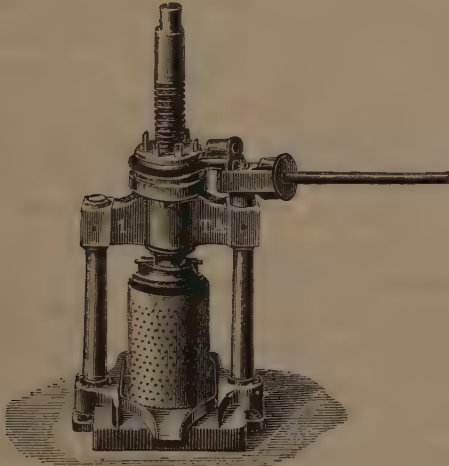


Fig. 156. Differential-Hebelpresse.

Von den in den pharmaceutischen Laboratorien gebräuchlichen Pressen dürfte die Differentialhebelpresse die meiste Verwendung finden.

Dieselbe zeichnet sich durch die mit geringer Kraftanstrengung enorm hoch zu erzielende Druckkraft aus. Für Tinkturen ist dieselbe mit verzinnnten Eisentheilen, für Fruchtsaftpresserei mit zu derselben Presse passenden Holzgarnituren versehen.

Die Firma G. Christ, Berlin, hat dieselbe Presse für Pflasterstränge, Bougies, fett- und ölhaltige Körper, Fleischsaft und Succus- und Cachou-Präparate verwendbar konstruirt.

## Extracta fluida.

**Fluidextrakte. Extraits liquides ou fluides. Fluid Extracts.**

Fluidextrakte werden in einer solchen Weise dargestellt, dass das Gewicht des Extraktes demjenigen der dazu verwendeten lufttrockenen, gepulverten Droge genau entspricht. Die Darstellung selbst ist eine verschiedene, je nachdem das vorgeschriebene Lösungsmittel Glycerin enthält oder nicht.

I. Enthält das Lösungsmittel kein Glycerin, so werden 100 Th. der gepulverten Droge mit der hinreichenden Menge des Lösungsmittels übergossen und mit diesem innig vermischt, bis die Droge Flüssigkeit nicht mehr aufnimmt; darauf wird die Mischung in einem gut verschlossenen Gefässe 2 bis 3 Stunden bei Seite gestellt. Das Gemisch wird demnächst in einen geeigneten Perkulator so fest eingedrückt, dass grössere Luft Räume sich nicht bilden können, dann mit einer weiteren Menge des Lösungsmittels so lange übergossen, bis der Auszug aus der unteren Oeffnung abzutropfen beginnt, während die Droge noch von dem Lösungsmittel bedeckt bleibt. Nunmehr wird die untere Oeffnung des Perkulators geschlossen, derselbe oben zugedeckt, und das Ganze 48 Stunden bei 15 bis 20° stehen gelassen. Nach dieser Zeit lässt man in der Weise abtropfen, dass in einer Minute 15 bis 20 Tropfen abfliessen.

Den zuerst erhaltenen, einer Menge von 85 Th. der trockenen Droge entsprechenden Auszug stellt man bei Seite und giesst in den Perkulator so lange von dem Lösungsmittel nach, bis die Droge vollständig erschöpft ist. Der dabei gewonnene zweite Auszug wird durch Abdampfen oder, um den Weingeist wieder zu gewinnen, durch Destillation und nachheriges Abdampfen in ein dünnes Extrakt verwandelt, jedoch ist die Wärme, bei welcher das Abdampfen geschieht, so zu wählen, dass etwa flüchtige Bestandtheile der Drogen so wenig als möglich verloren gehen. Dem so erhaltenen dünnen Extrakte wird soviel des vorgeschriebenen Lösungsmittels zugesetzt, dass die Lösung, mit den zurückgestellten ersten 85 Th. Auszug gemischt, 100 Th. Fluidextrakt giebt.

II. Enthält das Lösungsmittel Glycerin, so wird es in zwei Th. angefertigt, von denen der erste Th. (1) aus Weingeist, Wasser und Glycerin besteht, während der zweite Th. (2) nur aus Weingeist und Wasser zusammengesetzt ist. Die Herstellung des Fluidextraktes geschieht dann in folgender Weise: 100 Th. der gepulverten Droge werden mit der hinreichenden Menge des Lösungsmittels 1 übergossen und mit diesem innig vermischt, bis die Droge Flüssigkeit nicht mehr aufnimmt; darauf wird die Mischung in einem gut verschlossenen Gefässe 2 bis 3 Stunden bei Seite gestellt. Das Gemisch wird demnächst in einen geeigneten Perko-

lator so fest gedrückt, dass grössere Lufträume sich nicht bilden können, dann nach und nach mit soviel des Lösungsmittels 2 übergossen, dass der Auszug aus der unteren Oeffnung abzutropfen beginnt, während die Droge von dem Lösungsmittel 2 bedeckt bleibt. Nunmehr wird die untere Oeffnung des Perkolors geschlossen, derselbe oben zugedeckt, und das Ganze 48 Stunden bei 15 bis 20° stehen gelassen. Nach dieser Zeit lässt man in der Weise abtropfen, dass in einer Minute 15 bis 20 Tropfen abfliessen.

Den zuerst erhaltenen, einer Menge von 85 Th. der trockenen Droge entsprechenden Auszug stellt man bei Seite und giesst in den Perkolorator so lange von dem Lösungsmittel 2 nach, bis die Droge vollständig erschöpft ist. Der dabei gewonnene zweite Auszug wird durch Abdampfen oder, um den Weingeist wieder zu gewinnen, durch Destillation und nachheriges Abdampfen in ein dünnes Extrakt verwandelt, jedoch ist die Wärme, bei welcher das Abdampfen geschieht, so zu wählen, dass etwa flüchtige Bestandtheile der Drogen so wenig als möglich verloren gehen. Dem so erhaltenen dünnen Extrakte wird soviel des Lösungsmittels 2 zugesetzt, dass die Lösung, mit den zurückgestellten ersten 85 Th. Auszug gemischt, 100 Th. Fluidextrakt giebt. Das fertige, nach I. oder II. dargestellte Fluidextrakt wird einige Tage der Ruhe überlassen und dann, wenn nöthig, filtrirt.

Fluidextrakte sind Auszüge von Rohstoffen, welche, mittels der Verdrängungsmethode dargestellt, die wirksamen Bestandtheile der Rohstoffe in haltbarer Form enthalten und bezüglich ihrer Dosirung in einem einfachen Verhältnisse zu dem Rohstoffe stehen.

**Geschichtliches.** Die Verdrängungsmethode wurde 1833 von Boullay Vater († 1858) und Boullay Sohn († 1835) in die Pharmacie zum Ausziehen von Vegetabilien eingeführt. 1836 empfahl A. Guillermond zu dem gleichen Zwecke die Anwendung der sog. Real'schen Presse. 1838 führten Dehamel und Procter das Verfahren in Amerika ein; sie berücksichtigten es 1840 bei der Bearbeitung der amerikanischen Pharmakopöe. Seitdem ist dieses Extraktionsverfahren besonders in Amerika gepflegt worden und hat in der Form der in Deutschland schon längst beliebten Fluidextrakte seinen Weg schliesslich in das Arzneibuch gefunden.

**Vortheile der Fluidextrakte gegenüber den älteren Extrakten.** Dieselben bestehen darin, dass man in den Fluidextrakten Auszüge erhält, welche bei gewöhnlicher Temperatur und unter relativem Luftabschluss dargestellt wurden, von welchen man also annimmt, dass sie die wirksamen bez. wesentlichen Bestandtheile der Drogen in möglichst unveränderter Form enthalten. Diese Absicht wird dadurch erreicht, dass zunächst ein concentrirter Auszug der Droge dargestellt wird, welcher einer weiteren Verarbeitung überhaupt nicht mehr unterliegt, und dass nur die folgenden, viel weniger gelöste Stoffe enthaltenden Auszüge eine Concentration durch Abdampfen erfahren.

Ein weiterer Vortheil ist darin zu finden, dass die Dosirung der Fluidextrakte gleich derjenigen der zu ihrer Darstellung benutzten Drogen ist, da nach dem Arzneibuche 100 Th. Droge = 100 Th. Fluidextrakt liefern sollen, ein Punkt, welcher namentlich eine Unterstützung für den Arzt bedeutet.

Im Uebrigen wird geltend gemacht, dass die Fluidextrakte fast unbegrenzt haltbar sind und, wie schon bemerkt, die Drogen so zu sagen in flüssiger Form



repräsentiren, dass die wirksamen Bestandtheile der Drogen in den Fluidextrakten in der nämlichen Stärke wie in den Drogen selbst vorhanden sind, weil bei der Darstellung dieser Arzneiform Erwärmen bez. Abdampfen für den weitaus grössten Theil der wirksamen Stoffe völlig wegfällt, wodurch die Zersetzung der letzteren auf ein Minimum reducirt ist. Botzelt erblickt in den Fluidextrakten die Extrakte der Zukunft.

Princip der Perkolation und einige Bezeichnungen. Die Technik der Perkolation besteht darin, dass die auszuziehende (zu perkolirende) Droge im Zustande der vorgeschriebenen Zerkleinerung zunächst, mit dem Lösungsmittel (dem Menstruum) durchfeuchtet, einige Zeit (2 bis 3 Stunden) stehen gelassen, alsdann in ein geeignetes Gefäss (den Perkulator) gebracht wird. In diesem wird sie mit dem Lösungsmittel (dem Menstruum) so weit übergossen, dass sie von dem letzteren bedeckt bleibt, nachdem das Lösungsmittel die Droge völlig durchdrungen hat. Unter diesen Bedingungen lässt man das Menstruum 24 Stunden lang auf die gepulverte Droge einwirken. Nach dieser Zeit sorgt man dafür, dass die inzwischen entstandene Lösung langsam abtropfen kann (15 bis 20 Tropfen in der Minute), zugleich trifft man Vorkehrungen, dass in demselben Maasse, als die gesättigte Lösung unten abtropft, oben neue Mengen des Lösungsmittels zufließen können. Die unten abtropfende, die löslichen Antheile der Droge enthaltende Flüssigkeit nennt man das „Perkolat“ oder die „Perkolatur“.

Wenn für 100 Th. Droge 85 Th. Percolat abgetropft sind, so wird diese Menge als Perkolat No. I bei Seite gestellt, mit dem Perkoliren aber weiter fortgefahren, bis das Perkolat völlig ungefärbt abfließt. Die nunmehr erhaltenen Auszüge (das Percolat II) werden zur dünnen Extraktkonsistenz eingedampft und der Rückstand in so viel von dem ursprünglichen Menstruum gelöst, dass 15 Th. erhalten werden. Beide Flüssigkeiten (die zuerst erhaltenen 85 Th. von Perkolat I und die später gewonnenen 15 Th. von Perkolat II) werden vereinigt und geben zusammen 100 Th. Fluidextrakt.

Die wichtigsten Aenderungen, die der Nachtrag zur Bereitung der Fluidextrakte vorschreibt, sind die Folgen von Erfahrungen, die man mit dieser im deutschen Arzneibuch III zum ersten Mal eingeführten Form gemacht hat:

Die Anwendung von gepulvertem anstatt zerschnittenem Material, sowie die Verlängerung der der Perkolation vorhergehenden Maceration von 24 auf 48 Stunden, bezwecken die bessere Aufschliessung der Droge und eine concentrirtere Beschaffenheit des ersten Auszuges, der unter diesen Bedingungen jetzt  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  der Extraktivstoffe enthält. Somit wird eine viel kleinere Menge der letzteren durch Abdampfen des Nachlaufes dem zersetzenden Einfluss der Wärme bei der Concentration ausgesetzt.

Die in dem Absatz 2 des Nachtrages geschehene Streichung erfolgte, weil von den im Arzneibuch enthaltenen Fluidextrakten nur *Extractum Condurango fluidum* so bereitet werden sollte. Es werden nun alle Fluidextrakte des Arzneibuches nach gleicher Vorschrift durch Erschöpfung mit einem der jeweiligen Droge genau angepassten Menstruum hergestellt.

Die Gefässe, in welchen die Perkolate aufgefangen werden, heissen Recipienten. Dieselben sind zu tariren, ihr Gewicht ist ein für alle Male auf dem Gefässe selbst zu notiren.

Das Menstruum richtet sich in allen Fällen nach der Art der zu extrahirenden Droge. In den meisten Fällen ist es verdünnter Weingeist (Verfahren I) von verschiedener Stärke, oder eine Mischung von Weingeist, Wasser und Glycerin (Verfahren II), ausserdem aber kann das Menstruum auch noch andere Zusätze, wie Salzsäure (bei Extr. *Secalis cornuti fluid.*) oder Ammoniakflüssigkeit u. a. enthalten. Hoffmann-New York schlägt als Menstruum von Extrakten Essigsäure vor.

**Grad der Zerkleinerung der Rohstoffe.** Hierüber giebt das Arzneibuch im einzelnen Falle die nöthige Anweisung. Nach S. XXII der Vorrede sind fertigzustellen:

1) Grob zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 4 mm Maschenweite (No. 1). Fig. 157.

2) Mittelfein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 3 mm Maschenweite (No. 2). Fig. 158.

3) Fein zerschnittene Drogen mittels eines Siebes von 2 mm Maschenweite (No. 3). Fig. 159.



Fig. 157. Sieb Nr. 1  
für grob zerschnittene Drogen

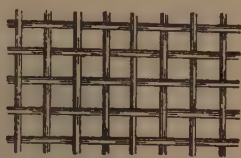


Fig. 158. Sieb Nr. 2  
für mittelfein zerschnittene Drogen

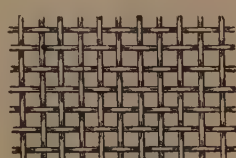


Fig. 159. Sieb Nr. 3  
für fein zerschnittene Drogen.

4) Grobe Pulver mittels eines Siebes, welches 10 Maschen auf 1 cm Länge zeigt (No. 4). Fig. 160.

5) Mittelfeine Pulver mit einem solchen von 26 Maschen auf 1 cm (No. 5). Fig. 161.

6) Feine Pulver mit einem solchen von 43 Maschen auf 1 cm (No. 6). Fig. 162.

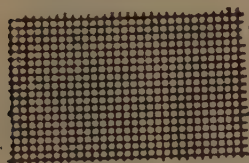


Fig. 160. Sieb Nr. 4  
für grobe Pulver.

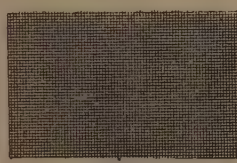


Fig. 161. Sieb Nr. 5  
für mittelfeine Pulver.



Fig. 162. Sieb Nr. 6  
für feine Pulver.

Die vorstehenden graphischen Darstellungen der Siebfabrik von Rudolf Thoerner in Elberfeld geben die Maschengrösse der 6 Siebe des Arzneibuches in natürlicher Grösse.

**Die Perkolatoren.** Mit diesem Namen bezeichnet man die zur Aufnahme der mittels des Verdrängungsverfahrens zu extrahirenden Drogen bestimmten Apparate.

Dem Material nach können dieselben gefertigt sein aus Glas, verzinnem Kupfer, bleifreiem Zinn, emailirtem Eisen<sup>1)</sup> oder aus Thon.

Ihrer Form nach sind es cylindrische Gefässe, welche indessen manche Abweichungen von der Cylinderform zeigen, insofern als sie nach einem Ende zu in der Regel sich etwas verjüngen.

Principiell kann man zwei Arten von Einrichtungen unterscheiden:

a) Perkolatoren, bei welchen die Ableitung des Perkolates durch Abhebern geschieht. Dieselben sind durch Fig. 163 und 164 veranschaulicht. Hier ist der Perkulator ein nur an einer Seite offenes Gefäss, in welches ein Glasrohr bis fast zum Boden eingesetzt ist. Um das letztere wird die Droge eingepackt, die Flüssigkeit in dem Perkulator communicirt mit dem eingesetzten Rohre und kann durch den verstellbaren Heber abgelassen werden. Diese Anordnung kann als die weniger empfehlenswerthe bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Nicht mit einem geeigneten Ueberzuge versehenes Eisen ist aus leicht erklärlichen Gründen (Gerbstoffgehalt der Drogen, Rosten des Eisens) zu vermeiden.

b) Perkolatoren, bei denen die Ableitung des Perkolates durch freies Abtropfen geschieht. Diese Vorrichtungen sind gegenwärtig die fast allein in Betracht kommenden.

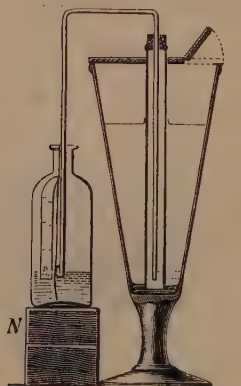


Fig. 163. Heberperkolator.

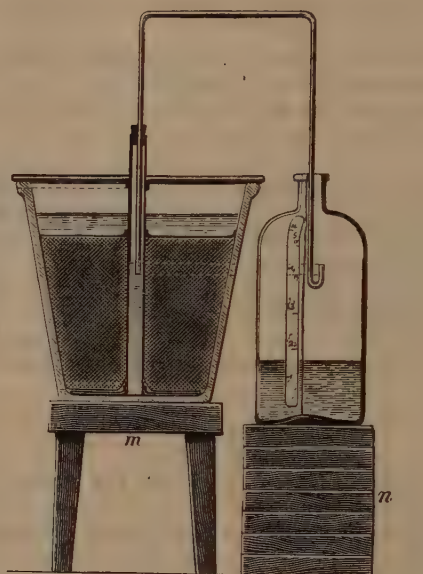


Fig. 164. Heberperkolator.

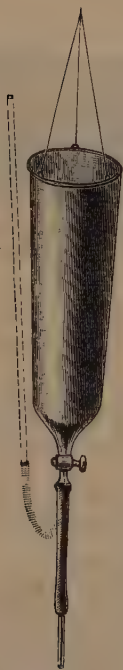


Fig. 165.  
Einfacher Perkolator  
mit Glashahn.

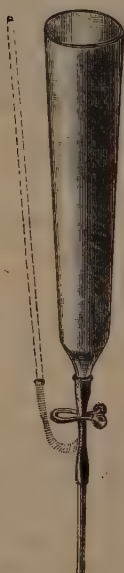


Fig. 166.  
Einfacher Perkolator  
mit Quetschheber.

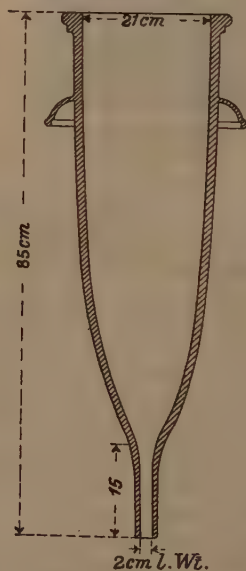


Fig. 167.  
Perkolator von K. Zechlin  
aus Steinzeug.

In ihrer einfachsten Form sind diese Perkolatoren schlanke, kegelförmige, beiderseitig offene Gefäße, welche sich nach dem einen Ende hin soweit verjüngen, dass über



das letztere ein Gummischlauch bequem hinübergezogen werden kann. (Für Versuche im kleinsten Maassstabe lassen sich Arzneiflaschen mit abgesprengtem Boden verwenden.) An den Gummischlauch setzt man ein hinreichend langes Glasrohr an. Um das Abfliessen des Perkolates jeden Augenblick unterbrechen zu können, ist an dem Perkolator entweder ein Hahn angebracht, oder man benutzt einen Quetschhahn (mit Stellschraube) zum Verschliessen des Schlauches. Ist die Droge in den Perkolator „eingepackt“, so wird das Menstruum bei geöffnetem Abfluss eingegossen, das Glasrohr aber in der durch die punktirten Linien angedeuteten Richtung nach oben fixirt. In dieser Lage kann die Luft wohl entweichen, aber nichts von dem Perkolat abfliessen. Man hört mit dem Aufgiessen des Menstruums auf, wenn die Flüssigkeit in dem Glasrohr etwas über dem Niveau der Droge im Perkolator steht. Alsdann wird der Hahn geschlossen; die etwa beim Senken des Rohres abfliessenden kleinen Mengen giebt man in den Perkolator zurück, welcher mit einem geeigneten Deckel bedeckt wird.

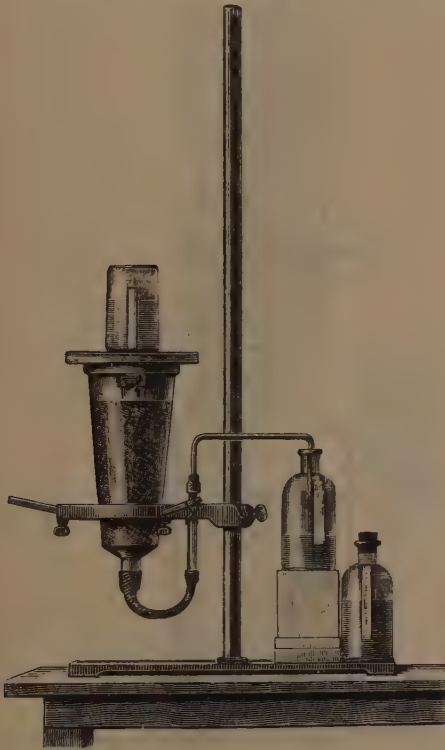


Fig. 168. Perkolator aus Glas im Betriebe.

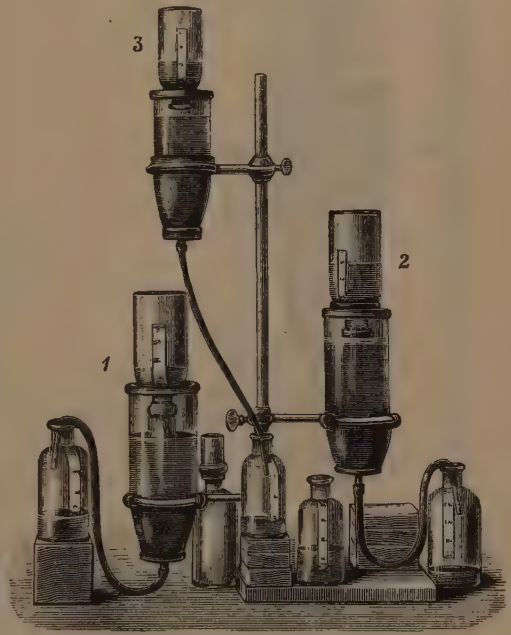


Fig. 169. Apparat zu 3 Perkolationen.

Da es einerseits wesentlich ist, dass im Verlaufe der Perkolation die Droge immer von dem Menstruum bedeckt bleibt (damit sich nicht grössere Lufträume in der Droge bilden), das Nachfüllen andererseits langweilig ist, so wird dieses Nachfüllen auf automatischem Wege besorgt und zwar in der Weise, dass man eine Flasche mit dem nachzufüllenden Menstruum zum Theil anfüllt und mit einem Stopfen verschliesst, welcher ein Glasrohr enthält. Die Länge des letzteren wird so bemessen, dass, wenn die Flasche umgekehrt auf den Perkolator aufgesetzt wird, das Glasrohr gerade an dem Niveau abschneidet, auf welchem man den Flüssigkeitsstand im Perkolator erhalten will. Sinkt das Niveau im Perkolator, so tritt Luft in die Vorrathsflasche ein und eine entsprechende Menge Flüssigkeit fliesst dafür in den Perkolator aus.

Die vorstehend abgebildeten Zusammenstellungen bedürfen nach dem eben Erläuterten eines weiteren Kommentars nicht mehr, sie sind sämtlich Variationen auf das nämliche Thema.

Fig. 167 (S. 646) zeigt den von K. Zechlin angegebenen Perkolator aus Steinzeug mit den dazugesetzten Maassen. Derselbe ist ohne Weiteres verständlich,

wird von Ernst March Söhne-Charlottenburg angefertigt und eignet sich besonders zur Darstellung von 2,5–3 kg Fluidextrakt.

E. Dieterich hat mit der Firma Gustav Christ-Berlin den sogenannten Christ-Dieterich'schen Perkulator (Fig. 170) konstruirt. Derselbe ist entweder aus emailirtem Eisen oder verzinnem Kupfer oder Steinzeug hergestellt. Die eingeführten Grössen sind für 1–2, 4–5 und 9–10 Liter Inhalt.

Will man in diesen Apparaten mit entsprechend geringeren Mengen arbeiten, so braucht man nur in die Glasflasche *A* ein längeres Glasrohr *e* einzusetzen, d. h. von einer solchen Länge, dass es in die Flüssigkeit des Perkulators eintaucht.

Fig. 170 zeigt den fertig zum Betriebe zusammengesetzten Perkulator. Beim Oeffnen des Hahnes *c* fliesst selbstthätig aus der Flasche *A* durch das Glasrohr *e* dasselbe Quan-

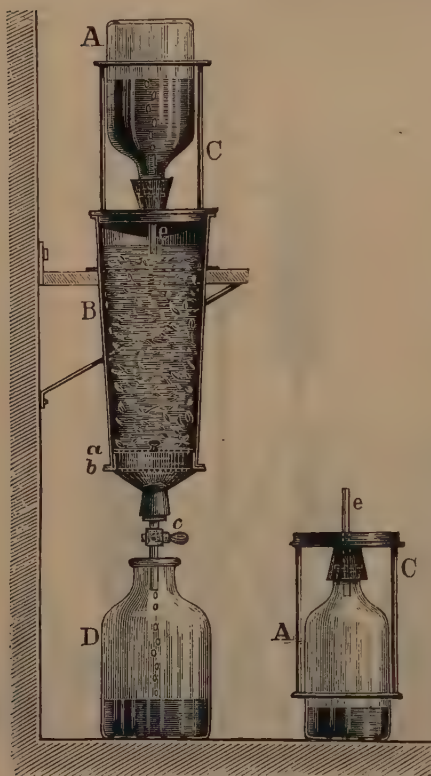


Fig. 170. Christ-Dieterich'scher Perkulator.

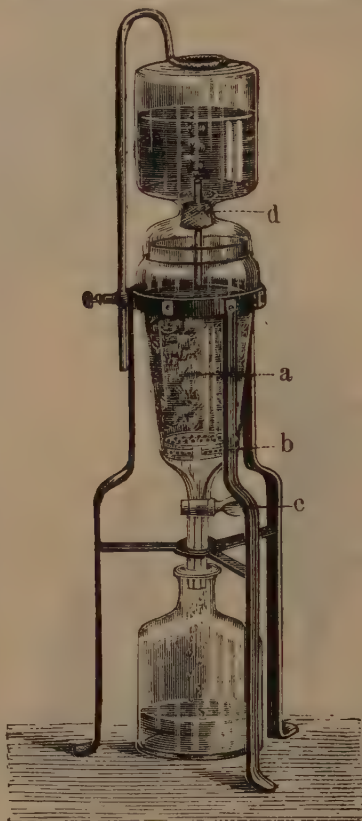


Fig. 171. Perkulator von Warmbrunn, Quilitz & Co.

tum Flüssigkeit in das Gefäss *B*, so dass dessen Inhalt ein konstanter bleibt. *a* und *b* sind zwei herausnehmbare Siebböden, zwischen welche Watte gelegt werden kann.

Die Herausnehmbarkeit der Siebböden ist zum bequemen Reinigen unbedingt notwendig und allein schon ein grosser Vortheil den Perkulatoren aus Glas gegenüber.

Dieselbe Figur zeigt rechts die Flasche *A* in abgenommenem Zustande mit dem Deckelgestell *C*. Ist zum Beispiel der Perkulator gefüllt, so kann durch Anfassen des Gestelles *C* die gleichfalls gefüllte Flasche *A* bequem schnell umgedreht auf das Gefäss *B* aufgesetzt werden. Der Perkulator selbst hängt in einem Holzbrett, das mittels eiserner Konsole an der Wand befestigt wird.

Warmbrunn, Quilitz & Co.-Berlin liefern nach beistehender Zeichnung Apparate dieser Art *a*) von Glas und *b*) von emailirtem Eisen Fig. 171. Die obere Glasflasche, welche das Extraktionsmittel aufnimmt, steht in dem Gestell *C*, welches gleichzeitig als Deckel für das Extraktionsgefäss *B* dient. *b* ist eine emailirte Siebplatte, *c* ist ein Glashahn. Alle Eisentheile sind innen und aussen emailirt.

Fabrikant E. A. Lentz-Berlin hat nach dem Princip der bekannten Real'schen Presse und der amerikanischen Einrichtungen einen neuen, sehr praktischen und verbesserten Perkulator (System Lentz) hergestellt, um jeden Apotheker in den Stand zu setzen, ohne Mühe seine Fluidextrakte selbst herzustellen. Dieser kann mit Recht als ein sehr praktischer und leistungsfähiger Hilfsapparat für das Apothekenlaboratorium empfohlen werden. Der von L. gefertigte Perkulator ist nach amerikanischem System konstruirt und unterscheidet sich von den anderen bekannten Konstruktionen dadurch, dass die Drogen je nach Bedarf (Feinheit des Pulvers oder der Quelfähigkeit desselben) mehr oder weniger fest eingespannt werden können, um ein zu schnelles oder langsames Durchfliessen des Menstruums zu verhindern. Es ist zum gleichmässigen Ausziehen der Drogen unbedingt erforderlich, dass die Drogen beim Quellen einen gewissen Widerstand finden, da sich sonst leicht Kanäle bilden, durch welche das Menstruum, ohne lösend zu wirken, durchfliesst.



Fig. 172. Lentz'scher Perkulator.

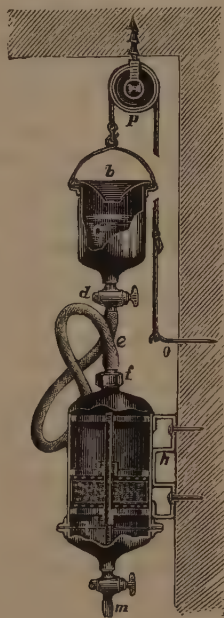


Fig. 173. Perkulator von E. A. Lentz.

Dieses Einspannen verschiedener Mengen Drogen ist aber nur bei der cylindrischen Form möglich.

Die Frage, welche Form ein Perkulator haben müsse, um die grösste Ausbeute zu liefern, ist vielfach erörtert worden. Die Amerikaner, die in der Herstellung der Fluidextrakte jedenfalls die grösste Erfahrung haben, arbeiten nur mit cylindrischen Apparaten, um die Drogen fest einspannen zu können. Sie lieferten ausserdem den Nachweis, dass Druckvorrichtungen irgend welcher Art vollständig überflüssig sind, weil sie weder ein rascheres Arbeiten gestatten, noch zur Erzielung concentrirterer Lösung führen.

Herold-Rosenheim empfiehlt die konische, nach oben zu weitere Form, während Bellingrodt für die cylindrische Form eintritt und durch Versuche gefunden hat, dass die cylindrische Form besser arbeitet, als die nach oben weitere Form. Dann aber wird als die grösste Ausbeute gebende Form die nach unten weitere Form bezeichnet.



Bei diesen ganz entgegengesetzten Resultaten wird wohl die Cylinderform, in Berücksichtigung der oben angegebenen Vortheile, die zweckmässigste seip.

Ferner kann bei der Lentz'schen Konstruktion der Zu- und Abfluss des Menstruums genau regulirt werden.

Endlich kann der Druck, welchen das Menstruum auf die zu extrahirenden Drogen ausüben soll, und worin der eigentliche Erfolg dieses Extraktionsverfahrens liegt, durch Heben und Senken des Gefässes, in welchem sich das Menstruum befindet, regulirt werden. Fernere Vorzüge sind: die Drogen kommen nicht mit Luft in Berührung und die Drucksäule kann beliebig verändert werden. Der Apparat ist einfach zu handhaben, ist unter allen örtlichen Verhältnissen anwendbar und kann zugleich als Schnellfiltrirapparat gebraucht werden.

Die von Lentz neu konstruirten Perkolatoren zur Darstellung von Fluidextrakten zerfallen in zwei Gattungen: I. einfache Perkolatoren (Fig. 173) und II. Perkolatoren mit Filtrirapparat (Fig. 172, Filtrirperkolator). Erstere sind ohne Weiteres überall anwendbar, während letztere zwar Perkolatoren der besten Konstruktion repräsentiren, aber als Filtrirapparate die Anwesenheit einer Druckwasserleitung voraussetzen. Erstere werden daher für das Land, letztere mehr für Städte mit Wasserleitung geeignet sein.

Gewissermaassen geht im Perkolator selbst stets eine Filtration vor sich. Dieselbe genügt jedoch bei vielen Präparaten nicht, und muss dann der Auszug noch filtrirt werden. Es ist deshalb praktisch, diese Filtrirvorrichtung in Form eines Schnell-Filtrirapparates gleich mit am Perkolator zu haben. Solcher Apparat gestattet dann folgende drei Anwendungen: 1. als einfacher Perkolator, 2. als filtrirender Perkolator und 3. als Filtrirapparat allein für verschiedene Zwecke. Es ist klar, dass durch diese Kombination ein doppelter Zweck erreicht wird: 1. wird durch Evakuirung der Flasche in dem Reservoir ein Ueberdruck erzeugt, sodass der Gummischlauch *e* nur kurz zu sein braucht oder ganz fehlen kann, und 2. erhält man gleich in der Flasche ein fertiges, klar filtrirtes Perkolat. Wo also Wasserdruckleitung vorhanden ist, da wird stets dieser Filtrirapparat Fig. 172 mit Vortheil angewendet werden können.

Der ganze Apparat (Fig. 172 u. 173) besteht aus 1. dem kupfernen, innen verzinneten Cylinder *h* (dem eigentlichen Perkolator) mit einem unteren Siebboden *g*, einem oberen Siebboden *i*, einer Klammervorrichtung *k* zur Aufnahme der Drogen und dem mit Klappschraubenring versehenen Deckel mit Auslaufhahn *m*,

2. dem kupfernen Reservoir *c* für das Menstruum mit Ablasshahn, Deckel und Henkel zum bequemen Aufhängen mittels Schnurrolle an der Decke,

3. aus dem beide Gefässe verbindenden Gummischlauch *e* mit Verschraubung. Bei grösseren Apparaten (10 Liter Cylinderinhalt) hängt der Cylinder, wie auf der Abbildung (Fig. 173) dargestellt, an der Wand, wobei dann die etwaige Verbindung des Hahnes *m* mit der den Saughahn *q* tragenden Flasche durch einen Gummischlauch hergestellt wird. Kleinere Apparate (2 und 5 Liter Cylinderinhalt) werden, wie Fig. 172 zeigt, direkt auf eine Flasche gesteckt; auf Wunsch wird für letzteren Fall ein Stativ *s*, wie auf der Abbildung 172, zum Halten des Perkolators *h* mitgeliefert. Sind die Perkolatoren mit Filtrirvorrichtung, so enthalten sie noch zwischen den Klappschraubenringen ein drittes Sieb mit darüber gelegtem Filtrirpapier.

Sollte es erwünscht sein, kleinere Mengen von Drogen zu perkoliren, als dem Inhalt des Cylinders entspricht, so ist jeder Cylinder mit der aus der Zeichnung erkennbaren Einrichtung versehen: ausser den gewöhnlichen Sieben nebst Stützrädern *q* und *i* ist ein drittes Sieb mit Stützrad *h* vorhanden, welches ebenso wie *i* in jeder Höhenlage im Cylinder festgeschraubt werden kann und dann die Stelle des Bodensiebes *g* vertritt. Auf dieses werden also die Drogen gepackt und diese wie gewöhnlich mit dem Schluss-sieb *i* abgedeckt. Auf diese Weise kann man jede beliebige Menge einsetzen, wobei die Schicht stärker oder schwächer ausfällt. Die Zeichnung zeigt im Durchschnitt den umgekehrten Cylinder, wobei *h i* die Höhe der Schicht darstellt. Diese Einrichtung sichert dem Perkolator eine sehr ausgedehnte Anwendung.

Professor Diehl, welcher sich um die Einführung und Ausbildung der Perkolationmethode besondere Verdienste erworben hat, befürwortet die hohe Form von relativ geringem Durchmesser, welche vor der kürzeren und weiteren Form wesentliche Vorzüge besitze. Es ist einleuchtend, dass es vorthailhaft ist, wenn die Droge dem Menstruum in Gestalt einer verhältnissmässig hohen Säule dargeboten wird, so dass die Flüssigkeit eine ausgedehnte Schicht der Droge passiren muss und möglichst viel der löslichen Stoffe aufnehmen kann.

Bei der Ausführung der Perkolation ist es ein unbedingtes Erforderniss, dass das Flüssigkeitsniveau so bemessen wird, dass die Droge von dem Lösungsmittel stets bedeckt bleibt.

### Behandlung des Perkolorators im Betrieb.

Die Vorbereitung des Perkolorators geschieht in folgender Weise:

In den Cylinder *h* wird zunächst das Sieb *g* gegen den Boden eingelegt, dasselbe soll mit Filtrirtuch (Flanell etc.) bedeckt und dies mit dem betreffenden Menstruum angefeuchtet werden. Hierauf werden die Drogen in zerkleinertem und gleichfalls mit dem Menstruum angefeuchtem Zustande eingebracht. Dieselben sind gegen den Boden hin fester und nach oben hin loser zu packen und mit Filtrirtuch abzudecken. Nun wird das Sieb *i* nebst Stützring in den Cylinder eingeschoben und das Ganze mittels der Spannvorrichtung festgehalten, dann der Deckel aufgeschraubt und der Perkolorator umgekehrt in's Gestell oder an die Wand gehängt. Ist der Perkolorator mit Filtrirvorrichtung, so muss zwischen den Klappschraubenringen noch das dritte Sieb und Filtrirpapier eingespannt werden.

Nun wird mittels Gummischlauch die Verbindung mit dem Reservoir *c* hergestellt. Dieses lässt man mittels der Schnurrolle von der Decke herab, füllt es mit dem Menstruum und zieht es bis zu der nöthigen, später zu regulirenden Höhe auf, indem man die Schnur in geeigneter Weise an einem Haken befestigt.

Durch Oeffnen des Hahnes *d* lässt man nun eine gewünschte Quantität des Menstruums zu, welches die Drogen macerirt und successive perkolirt. Das Perkolat wird durch den Hahn *m* in Fig. 173 entweder direkt aufgefangen oder noch filtrirt, sei es durch einen besonderen oder durch den am Perkolorator selbst befindlichen Schnellfiltrirapparat.

### Technik der Perkolation.

Zur Fertigstellung des Perkolorators und zur Herstellung des freieren und vollständig klaren Abtröpfelns des Perkolates legt man in und über die Ablaufsöffnung eine dünne, aber dichte Lage gewaschener Pferdehaare oder Wolle, oder zuvor mit kochendem Wasser ausgezogene feine Buchen- oder ähnliche feine Holzdrehspähne. Diese geebnete Unterlage bedeckt man mit einer oder mehreren Flanellscheiben, welche sich genau an die Peripheriewandungen des Perkolorators anschliessen. Grössere Perkoloratoren haben auf geringer Höhe über dem Boden eine Drahtsiebscheibe, durch deren Mitte bei den Heberperkoloratoren das centrale Abziehrrohr durchgeht. Bei diesen wird der Siebboden nur mit einer oder mehreren an den Ständer dicht anschliessenden Flanellscheiben oder einer Filzscheibe bedeckt.

Das für die Erschöpfung fertige lufttrockene, dem Gewicht nach bestimmte Pulver wird in einem Mörser, einer Schale, einem tiefen Kessel oder einem seiner Menge entsprechenden grösseren Gefässe mit einer hinreichenden Menge des vorgeschriebenen Menstruums gründlich durchgearbeitet, so dass alle Theile und Schichten gleichmässig und vollständig durchfeuchtet werden, dass aber die Masse mehr die Konsistenz eines nassen Pulvers, als eines dicken Breies beibehält. Bei grösseren Mengen wird die Masse zur Sicherung allseitiger und gleichmässiger Durchfeuchtung ein oder zwei Mal durch ein grobes Sieb gerieben. Dieselbe wird alsdann in den Perkolorator gepackt und je nach ihrer Dichte und der Eigenart des Pflanzenstoffes und oftmals auch nach der Spiritusstärke des Menstruums mehr oder minder, aber in allen Schichten gleichmässig fest eingepresst. Dies erreicht man bei nicht zu grossen Mengen und Perkoloratoren zweckmässig dadurch, dass man die durchfeuchtete Pulvermasse auf einmal in den Perkolorator giebt und zuerst durch mässiges Schütteln und dann durch Druck von oben einpresst. Die Stärke der Einpressung lässt sich im Allgemeinen nach dem Maasse und der Art der schleimartigen und aufquellenden Bestandtheile des Pulvers und auch nach der Spiritusstärke des Menstruums bemessen.

Die geglättete Oberfläche der Masse wird alsdann mit einer oder mehreren an den Wandungen des Perkolorators gut schliessenden Flanellscheiben bedeckt. Um diese und die oberen Schichten der Masse durch mässigen Druck in gleichbleibender Dichte zu erhalten, legt man bei leichteren Substanzen über die Flanellscheibe eine oder je nach der Masse des Materials und der Grösse des Perkolorators mehrere Lagen von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll im Durchmesser grossen Glaskugeln, wie sie Kinder zum Spielen benutzen.

Wenn der Perkolorator nunmehr zum Beginn der Extraktion beschickt und fertig gestellt ist, lässt man durch portionsweises Aufgiessen oder durch allmähliches Auflaufen einen Theil des Menstruums auf die Oberfläche der Masse fliessen, bis diese bis zu den untersten Schichten völlig und bis zum Austritt aller Luft durchdrungen und mit demselben bis zur Oberfläche erfüllt ist. Sobald dies erreicht ist, schliesst man den Perkolorator je nach Art seiner Konstruktion von unten, giesst etwa abgelauenes Perkolat in den Perkolorator zurück, bedeckt die obere weite Oeffnung desselben möglichst dicht und überlässt das Ganze der Maceration.



Bei der längeren Dauer der Maceration sowohl wie der Perkolation muss die Verflüchtigung von Spiritus und damit eine Abschwächung des Menstruums durch möglichst dichten Verschluss des Perkolators und in vielen Fällen auch des Recipienten vermieden werden. Dieser geschieht je nach Grösse und Konstruktion des Perkolators, bei grösseren durch dichtschiessende Holz- oder Weissblechdeckel, bei kleineren durch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Zoll dicke Gummischeiben, welche fest auf dem Rande des Perkolators schliessen, oder durch eigens gefertigte und konstruirte dünnere elastische Gummideckel, welche sich über den Rand des Perkolators ziehen lassen.

Nach Beendigung der Maceration beginnt man die Perkolation durch Oeffnen oder Herstellung des unteren Abzuges des Perkolators oder durch Einstellung des Hebers; man regulirt deren Tempo bei den letzteren wie bei dem durch offenen heberartigen Gummischlauch hergestellten Abzuge (Fig. 163 und 165) durch entsprechende Erniedrigung oder Erhöhung des Flüssigkeitsniveaus im Perkolator und Recipienten oder im Abzugsrohre in der Art, dass die Perkolation, je nach der Menge des in Arbeit genommenen Materiales und des Gehaltes des Perkolates, langsam oder schnell tropfenweise abläuft. Das zuerst ablaufende oder abtröpfelnde, oftmals nicht ganz klare Perkolat giebt man nöthigenfalls in den Perkolator zurück, bis dasselbe vollständig klar abtröpfelt.

An den Aufnahme flaschen (Recipienten) notirt man auf einem aufgeklebten Papierstreifen die Tara.

Das Menstruum wird entweder von Zeit zu Zeit in kleineren Portionen aufgegossen, so dass die ganze Masse bis zur Oberfläche während der Dauer der Perkolation stets gleichmässig von Flüssigkeit erfüllt bleibt, oder dies wird in praktischer und selbstthätiger Weise durch geeignetes Einstellen einer die ganze Menge oder den Rest des Menstruums haltenden Flasche dadurch erreicht, dass man entweder die Oeffnung der umgekehrten Flasche oder deren Verlängerung durch ein aufgeschobenes kurzes Stück Gummischlauch, oder eine durch Gummikork oder -schlauch hergestellte grössere Verlängerung derselben auf die Oberfläche der Masse im Perkolator einstellt (Fig. 170), so dass die Flüssigkeit aus der Flasche nach und nach auf die Masse im Perkolator fliesst, sobald das Niveau des überstehenden Menstruums unterhalb der Flaschenöffnung oder der Mündung der angelegten Gummischlauchverlängerung sinkt. Auch hier kann das Tempo des Zuflusses des Menstruums und der Abtröpfung des Perkolates erforderlichen Falls durch Anlegung eines Quetschhahns (Fig. 166) oder durch Aenderung des Flüssigkeitsniveaus im Perkolator und Recipienten (Fig. 172) oder im Abzugsrohre oder Heber (Fig. 163 und 164) willkürlich inhibirt oder regulirt werden.

Zur Erschöpfung der Pflanzenstoffe sind je nach deren Eigenart nicht nur in der Spiritusstärke verschiedene Menstrua, sondern auch verschiedene Mengen derselben erforderlich. Das Menstruum muss so gewählt sein, dass es die Fähigkeit besitzt, das Innere der Zellen zu erreichen, vollständig zu durchdringen, während man das Durchströmen zwischen den Zellen verzögert.

Das Auflösungsmittel kann das Innere besser erreichen, wenn das Material richtig fest gepackt ist, als wenn es lose liegt, weil dann die Gravitationsattraktion jedes Tropfens weit übertroffen sein wird durch die Kapillar- und Osmoseattraktion und daher vergleichsweise durch die Zellen und in dieselben nahezu dieselbe Menge gehen muss, als wie um sie herum.

Diehl sagt, dass der Zutritt des Menstruums während der Perkolation in der Weise geregelt werden muss, dass die Masse im Perkolator bis zur Beendigung der Operation ununterbrochen möglichst gleichmässig mit dem Menstruum erfüllt und niemals mit Luftblasen durchsetzt, und dass das Abtröpfeln des Perkolates langsam und gleichmässig in allen Stadien der Operation sein solle.

Lässt man entgegen diesen Vorschriften die Flüssigkeit unregelmässig abfliessen, so treten Luftblasen in die im Perkolator befindliche Masse ein, letztere löst sich an den Wandungen los, sinkt zusammen, und es entsteht ein Ballen, der für das nunmehr aufgegonnene Menstruum fast undurchdringlich ist. Andererseits bilden sich Rinnen und Röhren, durch welche die Extraktionsflüssigkeit sehr bald ungefärbt abfliesst, ohne die zu extrahirende Masse nur im Geringsten erschöpft zu haben, ein Umstand, der sehr leicht zu Täuschungen und deshalb zu sehr schlechten Ausbeuten führt.

Von dem Princip ausgehend, dass ein Zellengewebe die löslichen Bestandtheile der Pflanzen einhüllt, und dass diese Zellen nicht offene Röhren sind, welche von einer Flüssigkeit durchströmt werden können, wie Wasserröhren, sondern geschlossene Räume, welche die Fähigkeit besitzen, sich nur durch eine Art Osmose zu entleeren, hält J. W. Lloyd zur Verbesserung des Herstellungsverfahrens von Fluidextrakten es für zweckmässig, das Drogenpulver zunächst durch Besprengen mit Wasser mässig zu durchfeuchten, zwölf Stunden stehen zu lassen und dann erst mit Alkohol wie gewöhnlich



zu behandeln. Lloyd will durch das Anfeuchten mit Wasser die Drogen annähernd zum natürlichen Zustande zurückführen und glaubt, dass dadurch die löslichen Bestandtheile derselben für Weingeist leichter ausziehbar sind, da starker Weingeist durch Wasserentziehung das Zellgewebe oberflächlich verhärtet, dagegen verdünnter es leichter durchdringt. Wasser und Weingeist sollen so bemessen sein, dass das Gemisch derselben der Alkoholstärke des vorgeschriebenen Menstruums entspricht. Dieser Vorschlag hat jedoch nach eingehenden Arbeiten von Eug. Dieterich (s. Helffenberger Geschäftsbericht 1866 und Helffenberger Annalen) seine Widerlegung gefunden.

Bei den Fluidextrakten wird die angegebene Menge des ersten Perkolates (85 Proc. des Gesamtproduktes) für sich aufgefangen und reservirt; die weiteren zur Erschöpfung der Droge nöthigen Mengen des Perkolates werden durch Eindampfen auf dem Wasserbade oder bei Arbeiten im grösseren Maassstabe durch Abdestilliren des Spiritus und nöthigenfalls durch weiteres Abdampfen des Rückstandes auf ein bestimmtes Maass oder Gewicht bis zur Konsistenz eines „dünnen Extractes“ eingeeengt. Wird das Extract durch Abscheidung gewisser, meist harziger Stoffe während des Concentrirens trübe, körnig oder ungleichmässig, so muss das Rühren durch Hand und Spatel erfolgen, wobei die Abscheidungen, falls nicht die Vorschrift ein anderes Verfahren anordnet, durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol wieder zu lösen und mit der übrigen Substanz zu einem gleichmässigen Ganzen zu vereinigen sind. Dieses wird dem ersten reservirten Perkolate hinzugefügt oder darin oder in einer genügenden Menge des zur Perkolation benutzten Menstruums gelöst, um das Gewicht des Gesamtproduktes mit der Gewichtsmenge der verarbeiteten Droge gleichzustellen. Den Grad der Erschöpfung der Droge und die Beendigung der Perkolation erkennt man bei den meisten Pflanzenstoffen, wenn man von Zeit zu Zeit das abtröpfelnde Perkolat, je nach Art der Droge, auf Farbe, Geschmack, Geruch und Verdampfungsrückstand prüft.

Bei dem von Dr. E. R. Squibb in Vorschlag gebrachten sog. Reperkolationsverfahren wird die Einengung der Uebermasse späterer und schwächerer Perkolate in der Weise vermindert und vermieden, dass das zu erschöpfende Material in gleichmässigen Portionen, in mehrere Perkolatoren vertheilt, extrahirt wird, und dass dabei die schwächeren Perkolate der ersten Portion zur ersten Perkolation der zweiten Portion und so fort in successiver Reihenfolge verwendet werden. In dieser Weise werden die ersten, dem Maasse des Gesamtproduktes proportionalen Perkolate der einzelnen Portionen gesammelt und in diesen nahezu die vollständige Erschöpfung der Droge erzielt, während die weiteren in numerirten oder signirten Recipienten portionsweise aufgefangenen, weniger gesättigten Perkolate successive zur Erschöpfung erst weniger extrahirten Portionen der Drogen in den folgenden Perkolatoren verwendet werden.

Bei Herstellung von Fluidextrakten unterliegt der im Nachlauf befindliche Theil der wirksamen Bestandtheile in Folge Eindampfens desselben dem zersetzenden Einfluss der Wärme und der Luft.

Diesen Uebelstand beseitigt Linde (Pharm. Centr. 1892. 364) durch völligen Ausschluss der Wärme bei Herstellung der Extrakte, wobei er zur Extraktion der Droge stets den Nachlauf früherer Operationen verwendet.

Für die Erzielung klarer und haltbarer Fluidextrakte ist nach P. Fels nothwendig eine möglichst zweckmässige Auswahl in Bezug auf Art und Stärke der zu verwendenden Lösungsmittel, sowie die Aufbewahrung der Extrakte in vollständig gefüllten, gut verschlossenen Flaschen vor Licht und Luft geschützt bei möglichst gleichmässiger mittlerer Temperatur.

Prüfungsvorschriften sind von dem Arzneibuche für die Fluidextrakte nicht vorgeschrieben worden, augenscheinlich, weil zur Zeit noch nicht genügende Erfahrungen über die Fluidextrakte — wenigstens bei uns in Deutschland — vorliegen. Es ist das für den Apotheker ein Grund mehr, die Fluidextrakte selbst zu bereiten.

Für den Identitätsnachweis werden durch Eugen Dieterich-Helffenberg die ätherische Ausschüttelung resp. Aether-Kalk-Verdrängungsmethode, Farbenreaktion mit Eisenchlorid und Ammon; für die Gehaltsbestimmung das spez. Gewicht bei 15° C., die Ermittlung des Trockenrückstandes und Aschengehaltes, sowie von Linde die Einstellung der Fluidextrakte auf ihren Verdampfungsrückstand empfohlen, wobei die Ermittlung eines event. unvorschriftsmässigen Glyceringehaltes derselben sehr wesentlich ist.

## Extractum Absinthii.

Wermutextrakt. Extrait d'absinthe. Extract of wormwood.

2 Th. mittelfein zerschnittener Wermut werden mit einem Gemische von 2 Th. Weingeist und 8 Th. Wasser 24 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen verbleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von 1 Th. Weingeist und 4 Th. Wasser 24 Stunden ebenso behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Wermutextrakt sei braun, in Wasser trübe löslich.

**Darstellung.** Nach der Vorschrift des Arzneibuches wird ein schwächerer Weingeist zur Extraktion des Wermutkrautes verwendet, als Pharm. Germ. II. vorsah. Die Stärke des Weingeistes ist so bemessen, dass der Bitterstoff (s. u.) und das ätherische Oel des Wermuts hinreichend in Lösung gehen, während von dem gleichfalls vorhandenen Harz nicht übertrieben grosse Mengen aufgenommen werden, und die Stärke des Weingeistes eben noch hinreicht, um das Eintreten unerwünscht grosser Mengen von Schleimstoffen in den Auszug zu verhindern.

Technisch verfährt man in der Weise, dass man beide Auszüge mischt, nach zweitägigem Absetzen filtrirt, von dem Filtrat zunächst die Hauptmenge Weingeist durch Destillation abzieht und den Destillationsrückstand alsdann zu einem dicken Extrakt eindampft. Gegen das Ende der Verdampfung wird das Extrakt etwas grütelich in Folge Ausscheidung von Harz. Es empfiehlt sich alsdann, von dem Spiritusdestillat soviel zuzumischen, dass das Extrakt wieder homogene Beschaffenheit annimmt, unter Umrühren weiter einzudampfen und, wenn nöthig, den Spirituszusatz noch ein- oder zweimal zu wiederholen.

**Eigenschaften.** Das erhaltene Präparat soll braun sein, während nach Pharm. Germ. II. ein grünbraunes Extrakt resultirte. Es darf keine harzigen Ausscheidungen zeigen, sondern soll ein gleichmässiges dickes Extrakt sein. In Wasser ist es trübe löslich. Bei Verwendung eines guten trocknen Krautes ohne dicke Stiele wird die Ausbeute 32 bis 33% betragen.

Von wesentlichen Bestandtheilen enthält das Wermutextrakt den Bitterstoff Absinthiin (= Absinthin, Absinthein)  $C_{20}H_{28}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , ferner Wermutöl. Das Extrakt enthält rund 20% Feuchtigkeit und giebt etwa 18% einer sehr kalireichen Asche.

## Extractum Aloës.

Aloëextrakt. Extrait d'aloës. Extract of aloës.

1 Th. Aloë wird in 5 Th. siedendem Wasser gelöst. Die völlig erkaltete Lösung wird nach 2 Tagen von dem Harze abgegossen, durchgeseiht und zu einem trockenen Extrakte eingedampft.

Aloëextrakt sei gelbbraun, in Wasser trübe löslich.

**Darstellung.** In der Aloë sind im Wesentlichen enthalten: Das in Wasser so gut wie unlösliche Aloëharz, welches nicht drastisch wirkt, sondern nur unangenehme Nebenwirkungen hervorbringt, und der in Wasser lösliche Extraktivstoff der Aloë, das

*Aloin.* Aufgabe bei der Extraktbereitung ist es nun, möglichst nur das Aloin in Lösung zu bringen, das Aloëharz aber zu beseitigen.

Zu diesem Zwecke ist es nothwendig, die Vorschrift des Arzneibuches streng einzuhalten. Würde man die gepulverte Aloë mit weniger als 4 Th., z. B. nur mit 2 Th. Wasser behandeln, so würde man eine concentrirte Aloinlösung erhalten und diese würde das gesammte Aloëharz in Lösung erhalten, der Zweck wäre also verfehlt. Je mehr Wasser man zum Ausziehen der Aloë anwendet, desto weniger Aloëharz geht in Lösung. Wird 1 Th. grob gepulverte Aloë in 5 Th. kochend heisses Wasser unter Umrühren eingetragen, so löst sich die Aloë fast ganz auf, nach dem Erkalten aber scheidet sich der grösste Theil des Harzes wieder ab. Nach 2—3 tägigen Stehenlassen kann man die wässrige Lösung von dem Harzabsatze, welcher die Konsistenz eines dickflüssigen Honigs hat, ohne Schwierigkeit dekanthiren. Die kolirte Lösung wird in einer Schale aus Porzellan oder Thon im Wasserbade unter beständigem Umrühren so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe noch warm die Konsistenz einer Pillenmasse hat. Ist dieses der Fall, so zerzupft man sie noch warm in Lamellen und trocknet diese auf Porzellantellern bei 30—40° so lange, bis sie vollkommen spröde und auf der Bruchfläche nur noch mattglänzend sind. Man zerkleinere die Masse zu linsengrossen Stücken, trockne diese nochmals nach und bewahre sie, vor Licht geschützt, in wohlverschlossenen Gefässen auf. Es empfiehlt sich nicht, dieses Extrakt in Pulverform aufzubewahren, da es alsdann leicht zusammenbackt. Die Ausbeute beträgt fast 50 Proc.

**Eigenschaften.** Das Aloëextrakt enthält noch kleine Mengen Aloëharz, weshalb es sich in kaltem Wasser trübe löst. Es soll gelbbraun sein; wird beim Eindampfen nicht genügend gerührt oder bei zu hoher Temperatur getrocknet, so fällt es leicht etwas dunkler aus.

Der wesentliche Bestandtheil des Aloëextraktes ist der Bitterstoff Aloin; vergl. S. 253. Das Aloëextrakt enthält etwa 5% Feuchtigkeit und giebt etwa 1,6% Asche.

## Extractum Belladonnae.

**Belladonnaextrakt.** *Extrait de belladone.* *Extract of belladonna.* *Extract of dwale.*

20 Th. frisches, in Blüthe stehendes Belladonnakraut werden mit 1 Th. Wasser besprengt, zerstoßen und ausgepresst; dasselbe Verfahren wird mit 3 Th. Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden bis auf 80° erwärmt, durchgeseiht, bis auf 2 Th. eingedampft, und 2 Th. Weingeist zugefügt. Die Mischung wird bisweilen umgeschüttelt und nach 24 Stunden durchgeseiht. Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit 1 Th. verdünntem Weingeiste in einem geschlossenen Gefässe etwas erwärmt und wiederholt umgeschüttelt. Die nach dem Absetzen klar abgessene Flüssigkeit wird der früher erhaltenen hinzugefügt, die gesammte Mischung filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Belladonnaextrakt sei dunkelbraun, in Wasser fast klar löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

**Bereitung.** Das hier angegebene Verfahren zur Darstellung von Belladonnaextrakt ist zugleich Musterform für die Bereitung der übrigen narkotischen Extrakte aus frischen Vegetabilien. Die Bereitungszeit fällt in den Juni. Die Bereitung des Extrakts beginnt



mit dem Auspressen des Saftes des frischen Krautes.<sup>1)</sup> Das blühende, möglichst frische Belladonnakraut (20 Th.) wird, nachdem es mit Wasser schnell abgewaschen ist, nach dem Abtropfen des Wassers zerkleinert,<sup>2)</sup> entweder mit dem gewöhnlichen Schneidmesser, oder in einem hölzernen Stampftroge mit einem Stossmesser, dessen Schneide eine ~-förmige Gestalt hat, alsdann unter Zusatz von 1 Th. Wasser in einem steinernen Mörser zu Mus oder Brei gestossen und stark abgepresst. Der Pressrückstand wird nochmals mit 3 Th. Wasser zu einem Brei angerührt und stark abgepresst. Beide Auszüge werden gemischt und ohne Verzug im Wasserbade bis auf 80° erhitzt, um Eiweissstoffe und mit diesen Chlorophyll und andere indifferente Stoffe abzuschcheiden, dann kolirt und nun bis auf 2 Th. im Dampfbade eingedickt. Alsdann mischt man 2 Th. Weingeist hinzu, schüttelt wiederholt kräftig durch und stellt 24 Stunden zum Absetzen bei Seite. Während dieser Zeit bildet sich ein breiger Absatz, aus Eiweiss, Schleim, Stärke und pflanzensauren Salzen (Calciumoxalat) bestehend. Hierauf giesst man klar ab, erwärmt den Bodensatz in einem geschlossenen Gefässe noch einmal mit 1 Th. verdünntem Weingeist auf 35–40°, schüttelt wiederholt kräftig durch und lässt wieder 24 Stunden absetzen, um dann die Flüssigkeit klar abzugießen, den Rückstand bei grösseren Mengen auf einem Kolatorium zu sammeln und stark abzapressen. Die vereinigten Flüssigkeiten lässt man zweckmässig noch einmal 12 Stunden absetzen, giesst klar ab, filtrirt und dampft das Filtrat im Dampfbade oder besser im Vacuum-Apparate zu einem dicken Extrakte ein. Man lasse die Brühen vor dem Eindampfen nicht unnöthig lange herumstehen, da sie sich leicht verändern. Die Ausbeute beträgt 2 bis 3 Proc.

**Aufbewahrung.** Belladonnaextrakt ist vorsichtig aufzubewahren. Man hält auch eine Lösung desselben und ein trockenes Extrakt, in der Weise wie es auf Seite 633 und 634 unter Extrakta angegeben ist dargestellt, vorrätig.

**Prüfung.** Die von dem Arzneibuche für Belladonnaextrakt angegebenen Eigenschaften: „Es sei dunkelbraun und in Wasser fast klar löslich“, sollen durch nachfolgende Mittheilungen ergänzt werden:

Die Identität des Belladonnaextraktes kann man mit einiger Sicherheit dadurch nachweisen, dass ein Tropfen einer filtrirten 5procentigen wässerigen Lösung, in den Augwinkel einer Katze gebracht, Pupillenerweiterung hervorruft. Allerdings ist diese Reaktion auch dem Bilsenkrautextrakte eigen. Das Extrakt enthält etwa 0,8–1 Procent Alkaloide, welche nach v. Itallie vorzugsweise aus Hyoscyamin bestehen.

Die Werthbestimmung wird zweckmässig durch Bestimmung des Alkaloidgehaltes ausgeführt:

a) Nach E. Dieterich. 0,2 g Aetzkalk (*e marmore*) verreibt man mit 3 g Wasser, löst darin 2 g Extrakt und vermischt damit recht sorgfältig 10 g zu Pulver zerriebenen Aetzkalk. Diese Mischung extrahirt man in einem Extraktionsapparate mit Aether bis zur Erschöpfung. Man verdunstet den ätherischen Auszug unter Zugabe von 1 ccm Wasser, löst den event. durch Verdampfen auf etwa 1,5 ccm gebrachten Rückstand in 0,5 ccm Weingeist, verdünnt mit 10 ccm Wasser und titirt nach Hinzufügung von 1–2 Tropfen Rosolsäurelösung (1:100 Spir. dil.) mit  $\frac{1}{100}$ -Normalschwefelsäure. 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normalschwefelsäure ist = 0,00289 g Hyoscyamin (bez. Atropin).

b) Nach Beckurts. 2,5 g Belladonnaextrakt werden in einer Mischung von 3 ccm Weingeist und 6 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und dreimal mit je 20, 10 und 10 ccm Chloroform hintereinander ausgeschüttelt. Von den vereinigten Chloroformauszügen wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure aufgenommen, worauf einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf filtrirt und das Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat wird unter Zusatz von Cochenille als Indikator mit  $\frac{1}{100}$ -Normalalkali titirt. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure = 0,0289 g Hyoscyamin bez. Atropin. — Die titrirten Lösungen macht man mit Natronlauge alkalisch, schüttelt die Alkaloide mit Aether aus und stellt mit dem Verdampfungsrückstände der ätherischen Lösung die S. 374 für Atropin angegebenen Reaktionen an.

<sup>1)</sup> Die Bereitung des Extraktes erfolgt aus den gesammten oberirdischen Theilen der Pflanze, wie bei *Folia Belladonnae* ausdrücklich vorgeschrieben ist.

<sup>2)</sup> Man hüte sich davor, dass etwas von dem Saft in die Augen gelangt, da ein einziger Tropfen des frischen Saftes genügt, um starke Mydriasis hervorzurufen.

c) Nach Schweissinger und Sarnow. 2 g Extrakt (hier Belladonnaextrakt) werden in 8 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit 40 ccm eines Gemisches von 15 Th. Chloroform und 25 Th. Aether überschichtet, circa 5 Minuten hindurch sehr stark geschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. (Die Verhältnisse sind genau innezuhalten, damit die Chloroform-Aetherschicht sich auch oben abscheidet!) Nach einer Stunde nimmt man mit der Pipette 20 ccm der klaren Chloroform-Aetherschicht ab, lässt verdunsten, nimmt den trockenen Rückstand mit möglichst wenig Alkohol auf, fügt 3—5 Tropfen Cochenilletinktur und noch soviel Wasser hinzu, dass das Ganze 3—4 ccm ausmacht. Nun titirt man mit  $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäurelösung.

Jeder Kubikcentimeter der  $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäure entspricht 0,00289 g Hyoscyamin bez. Atropin.

Belladonnaextrakt sollte nicht weniger als 1% Gesamtalkaloide enthalten, welche aus Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin (Hyoscin) bestehen können. Belladonnaextrakt enthält etwa 20% Feuchtigkeit und hinterlässt rund 20% sehr kalireiche Asche.

**Anwendung.** Belladonnaextrakt ist das am häufigsten benutzte (galenische) Belladonnapräparat und zeigt wesentlich die Wirkung des Atropins, s. dieses. Man benutzt es: äusserlich in Augenwässern, Salben, Pflastern, innerlich in Tropfen und als Zusatz zu Mixturen, ferner in Klystieren und Suppositorien. Die höchste Einzelgabe 0,05 g und die höchste Tagesgabe 0,2 g gelten auch für die Klystiere und Suppositorien.

## Extractum Calami.

**Kalmusextrakt.** *Extrait d'acore.* *Extract of sweet-flag.* *Extract of acorus or of calamus.*

2 Th. fein zerschnittene Kalmuswurzel werden mit einem Gemische von 4 Th. Weingeist und 6 Th. Wasser 4 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von 2 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser 24 Stunden ebenso behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden zu einem dicken Extrakte eingedampft, wobei die sich etwa ausscheidenden harzigen Theile durch Zusatz kleiner Mengen Weingeist wieder in Lösung zu bringen sind.

Kalmusextrakt sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

**Bereitung.** Das feingeschnittene oder sehr grob gepulverte und gut gesiebte Kalmusrhizom wird mit der entsprechenden Menge Lösungsmittel die vorgeschriebene Zeit zweimal macerirt; die ausgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, nach dem Absetzen filtrirt, der Weingeist abgezogen und die zurückbleibende Extraktlösung nach der unter *Extr. Absinthii* angegebenen Weise zu einem dicken Extrakte eingedampft. Gegen das Ende der Verdampfung ist unter öfteren Zusätzen von Weingeist sorgfältig zu rühren, um ein von körnigen Ausscheidungen freies, gleichmässiges Extrakt zu erzielen. Die Ausbeute beträgt 18—20 Proc.

Kalmusextrakt soll rothbraun und in Wasser trübe löslich sein.

## Extractum Cardui benedicti.

**Cardobenediktenextrakt.** *Extrait de chardon bénit.* *Extract of blessed thistle.*

1 Th. mittelfein zerschnittenes Cardobenediktenkraut wird mit 5 Th. siedendem Wasser übergossen und 6 Stunden bei 35 bis 40° unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen der Flüssigkeit bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Th. siedendem Wasser übergossen und 3 Stunden bei 35 bis 40° unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem dicken Extrakte eingedampft. Wenn sich gegen Ende des Abdampfens harzartige Theile ausscheiden, so sind dieselben durch nöthigenfalls wiederholten Zusatz von etwas Weingeist wieder in Lösung zu bringen.

Cardobenediktenextrakt sei braun, in Wasser trübe löslich.

**Bereitung.** Das Cardobenediktenkraut enthält ausserordentlich grosse Mengen schwefelsaurer, salpetersaurer, essigsaurer und äpfelsaurer Salze des Kaliums, Calciums und Magnesiums, welche nach der Vorschrift des Arzneibuches mit in das Extrakt gehen. Diese Salze scheiden sich während der Aufbewahrung krystallinisch im Extrakte ab und machen es körnig und grützlich. Auch wird man selten nach dieser Vorschrift ein braunes, sondern meist ein schmutzig grünlich-braunes Extrakt erhalten. Es wäre zweckmässig gewesen, vorzuschreiben, dass die Extraktlösung bis auf das Gewicht des in Arbeit genommenen Krautes eingedampft, dann zur Abscheidung der Salze 2—3 Tage an einen kühlen Ort gestellt und erst hierauf weiter eingedampft werden solle. Da dies nicht geschehen ist, so muss es unterbleiben.

Das Cardobenediktenextrakt enthält den Bitterstoff der Droge, ferner grosse Mengen von Kaliumsulfat, Kaliumacetat, Kaliumnitrat, Calciumsulfat, essigsaure und äpfelsaure Salze des Calciums und Magnesiums.

Es enthält 22—25% Feuchtigkeit und hinterlässt etwa 20% Asche mit wechselnden Mengen (9—30%) Kaliumkarbonat in der letzteren.

## Extractum Cascarillae.

**Cascarilleextrakt.** *Extrait de cascarille.* *Extract of cascarilla.*

1 Th. grobgepulverte Cascarillrinde wird mit 5 Th. siedendem Wasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Th. siedendem Wasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden abgegossen und zuletzt unter Zusatz einer kleinen Menge verdünnten Weingeistes zu einem dicken Extrakte eingedampft. Cascarilleextrakt sei dunkelbraun, in Wasser trübe löslich.



Die Cascarillrinde enthält verschiedene Mengen extraktiver Stoffe, so dass die Ausbeute zwischen 13—16,5 Proc. schwankt. Um die Rinde gehörig zu erschöpfen, muss man sie grobgepulvert verwenden, auch empfiehlt es sich, die Rinde mit der vorgeschriebenen Wassermenge zunächst 24 Stunden lang zu maceriren, sodann etwa 3 Stunden im Dampfbade zu erhitzen, schliesslich abzupressen. Gegen das Ende des Abdampfens wird das Extrakt, in Folge der Ausscheidung von Harztheilen, grüztlich, man soll deshalb einige Male etwas Weingeist unterrühren und dann weiter abdampfen. Dadurch wird die Masse gleichmässiger, indem die Harztheile mit den Extraktivstoffen inniger vermischt werden. Die Vorschrift der 1. Ausgabe der Ph. betonte hier das Abdampfen in porzellanenen Gefässen, weil nämlich die Cascarillrinde sauer reagirende Bestandtheile (sauer reagirendes Harz und etwas Gerbstoff) enthält.

Das Extrakt enthält als wesentliche Bestandtheile den Bitterstoff der Cascarillrinde nebst etwas ätherischem Oel. S. *Cortex Cascarillae* S. 540. Es verliert beim Trocknen 19—33 Proc. Feuchtigkeit. Beim Verbrennen hinterbleiben 14—35 Proc. Asche mit wechselnden Mengen Kaliumkarbonat in der letzteren.

## Extractum Chinae aquosum.

Wässeriges Chinaextrakt. Kaltbereitetes Chinaextrakt. Extractum Chinae frigide paratum. Extrait liquide de quinquina. Liquid extract of cinchona.

1 Th. grobgepulverte Chinarinde wird mit 10 Th. Wasser 48 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals ebenso mit 10 Th. Wasser 48 Stunden behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden auf 2 Theile verdampft, nach dem Erkalten filtrirt, und daraus ein dünnes Extrakt hergestellt.

Wässeriges Chinaextrakt sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Die Vorschrift für dieses, dem *Extractum Chinae frigide paratum* der Ph. G. I. entsprechende Präparat ist unverändert aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen worden.

Bei der Bereitung vermeide man, die Auszüge mit eisernen, (überhaupt metallenen) Geräthen in Berührung zu bringen, da sich sonst die grün gefärbte Eisenverbindung der Chinagerbsäure bilden würde. Das Eindampfen hat in Porzellanschalen zu erfolgen.

Die Ausbeute beträgt je nach der Beschaffenheit der verwendeten Rinde 12—15 Proc. Das Extrakt enthält neben den Alkaloïden der Chinarinde Chinagerbsäure, Chinarothe, doch geht nur etwa  $\frac{1}{3}$  der in der Rinde enthaltenen Alkaloïde in das Extrakt über. Dass das Extrakt in Wasser trübe löslich ist, beruht auf der durch den Luftsauerstoff bewirkten allmählichen Umwandlung der Chinagerbsäure in Chinarothe. (S. *Cortex Chinae* S. 546.)

Da die extrahierte Rinde noch erhebliche Mengen von Chinaalkaloïden enthält, so kann man zur Uebung der Zöglinge versuchen, Chinin aus derselben zu gewinnen.

Die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes kann nach der unter *Extr. Belladonnae* angegebenen Methode von Beckurts erfolgen. Jeder ccm  $\frac{1}{100}$  Normal-salzsäurelösung entspricht 0,00324 g Chinaalkaloïde

Zum Nachweise der Identität macht man die titrirte Alkaloidlösung mit Natronlauge alkalisch, schüttelt die Alkaloide mit Aether aus und stellt mit dem Verdampfungsrückstande der ätherischen Lösung die Thalleiochinreaktion an.

Nach Traub enthält *Extract. Chinae aquos.* durchschnittlich etwa 3,60 Proc. chloroform-ätherlösliche Alkaloide. Feuchtigkeitsgehalt 21–25 Proc., Aschengehalt 7–8 Proc.

Für die Haltbarkeit dieses Extraktes ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe hinreichend weit eingedampft werde, da zu dünne Extrakte leicht schimmeln.

Verschreibt der Arzt nur *Extractum Chinae*, so ist das folgende, spirituöse Extrakt zu dispensiren, weil dieses wegen seines grösseren Alkaloidgehaltes von jeher das gebräuchlichere war.

## Extractum Chinae spirituosum.

**Weingeistiges Chinaextrakt. Extrait (alcoolique) de quinquina. Extract of cinchona.**

1 Th. grobgepulverte Chinarinde wird mit 5 Th. verdünntem Weingeiste 6 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Th. verdünntem Weingeiste 3 Tage ebenso behandelt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Weingeistiges Chinaextrakt sei roth-braun, in Wasser trübe löslich.

Die Bereitung des weingeistigen Chinaextraktes nach obiger Vorschrift ist eine so einfache, dass kaum noch etwas zur Erläuterung hinzugefügt zu werden braucht.

Die vereinigten Auszüge werden nach 2tägigem Absetzen klar abgegossen, filtrirt, der Weingeist abgezogen und nach der unter *Extracta sicca* angegebenen Weise zu einem trockenen Extrakte verarbeitet. Das nicht genügend ausgetrocknete Präparat backt sehr leicht zu einer harten Masse zusammen, welches sich nur schwer aus den Flaschen, in welchen es aufbewahrt wird, herausnehmen lässt. Deshalb ist das Extrakt, in dünne Lamellen ausgezogen, mehrere Tage bei 50 bis 60° gut auszutrocknen und dann, in kleinere Stücke zerstoßen, in gut verschlossenen Glasflaschen trocken aufzubewahren. Die Ausbeute beträgt 12 bis 15 Proc. Verschreibt der Arzt *Extr. Chinae*, so ist stets das spirituöse Extrakt zu dispensiren. Wird es zu einer Mixtur verordnet, welche einen Sirup enthält, so ist das Extrakt stets mit diesem anzureiben.

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes geschieht in der unter *Extr. Belladonnae* angegebenen Weise. Nur wird man zum Titriren hier zweckmässiger  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure verwenden. Jeder cem  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäurelösung entspricht 0,0324 g Chinaalkaloide.

Die Identität bestimmt man in der Weise, dass man den Rückstand von 10 cem der Chloroformalkoholschicht in ca. 10 g salzsäurehaltigem Wasser (1 : 100) löst, mit ca. 30 g Wasser verdünnt und 10 g Chlorwasser hinzusetzt; fügt man nun Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss hinzu, so nimmt die Mischung eine grüne Färbung an.

Wesentliche Bestandtheile dieses Extraktes sind Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinaalkaloide. Der Gehalt an Gesamtalkaloiden wird mindestens 15 Proc. betragen, er kann aber auf 20 Proc. und darüber ansteigen. Feuchtigkeitsgehalt 4–7 Proc., Aschengehalt 2,2–2,7 Proc.

## Extractum Colocynthidis.

**Koloquinthenextrakt. Extrait de coloquinte. Extract of colocynth (bitter-apple).**

2 Th. grob zerschnittene Koloquinthen mit dem Samen werden mit 15 Th. verdünntem Weingeiste 6 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von 5 Th. verdünntem Weingeiste und 5 Th. Wasser 3 Tage in derselben Weise behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden zu einem trockenen Extrakte eingedampft.

Koloquinthenextrakt sei gelbbraun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,2 g.

**Darstellung.** Das Arzneibuch schreibt im Gegensatze zur Ph. G. II. ausdrücklich vor, dass das Fruchtfleisch der Koloquinthen mit den in ihm vorhandenen Samen zur Extraktion verwendet werden soll. Das Colocynthin, das drastisch wirkende Glycosid der Koloquinthen, ist in verdünntem Weingeist löslicher als in starkem Weingeist. Daher wird zum Extrahiren verdünnter Weingeist vorgeschrieben. Durch die zweite Extraktion mit noch schwächerem Weingeist werden auch grössere oder geringere Mengen Gummi- und Schleimstoffe in das Extrakt übergeführt und zwar mit der Absicht, dem gleichzeitig ausgezogenen Harze und Colocynthin ein passendes Vehikel zu schaffen, um ein gut eintrocknendes Extrakt zu erlangen. Starker Weingeist würde gleichzeitig das fette Oel (etwa 4 Proc.) des Koloquinthenmarkes lösen. Die vereinigten Flüssigkeiten lässt man einige Tage absetzen, filtrirt und dampft bis zur Sirupkonsistenz ein; nun setzt man ungefähr  $\frac{1}{10}$  der verbrauchten Menge Koloquinthen an Weingeist hinzu und dampft unter Umrühren zu einem trockenen Extrakte ein.

Die Ausbeute wird bei Anwendung guter ägyptischer Waare, welche, wie es das Arzneibuch vorschreibt, noch die Samen enthält, 9—10 Proc. betragen. Das Abdestilliren von Weingeist bei diesem Extrakte empfiehlt sich nur bei Verarbeitung grösserer Mengen, während im anderen Falle das Reinigen der Blase und selbst der Schlange mehr Mühe und Arbeit kostet, als der gewonnene Spiritus werth ist. Das Reinigen der Gefässe hat mit Sodalösung zu erfolgen.

Der wirksame Bestandtheil dieses Extraktes ist das Glycosid Colocynthin  $C_{56}H_{51}O_{23}$ . Feuchtigkeitsgehalt 0,9—2,8 Proc., Aschengehalt 14—20 Proc.

**Anwendung.** Das Koloquinthenextrakt ist ein sehr heftiges Drasticum, welches als ein die Darmthätigkeit anregendes Mittel zu 0,005—0,01—0,015 g ein- bis zweimal täglich in Pillenform gegeben wird. Die stärkste Einzelgabe ist zu 0,05 g normirt, die Tagesgabe zu 0,2 g. Es ist vorsichtig, in kleinen, gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren.



## Extractum Condurango fluidum.

Condurango-Fluidextrakt. Extrait fluide de Condurango. Fluid Extract of Condurango.

Aus 100 Th. mittelfein gepulverter Condurangorinde und der nöthigen Menge eines Lösungsmittels 1, bestehend aus 10 Th. Weingeist, 4 Th. Wasser, 1 Th. Glycerin, sowie der nöthigen Menge eines Lösungsmittels 2, bestehend aus 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser, werden nach dem unter *Extracta fluida* näher beschriebenen Verfahren II 100 Th. Fluidextrakt dargestellt.

Condurango-Fluidextrakt sei braun.

Die Vorschrift des Arzneibuches liefert einen möglichst vollständigen Auszug der wirksamen Bestandtheile der Condurango-Rinde, seitdem zum Extrahiren nicht mehr grob, sondern mittelfein gepulverte Condurango-Rinde vorgeschrieben ist.

Die Darstellung erfolgt nach dem Verfahren II in der S. 651 erläuterten Weise und zwar ist das angefeuchtete Pulver ziemlich fest in den Perkolator einzupacken. Die Droge ist nach unseren Erfahrungen im Allgemeinen dann erschöpft, wenn die abtropfelnde Flüssigkeit etwa das vierfache Gewicht der verwendeten Droge beträgt. Das Verdampfen des weniger concentrirten Auszuges muss gegen das Ende unter fleissigem Umrühren und gelegentlichem Weingeistzusatz erfolgen, damit die Ausscheidung harziger Theile vermieden wird.

Das spez. Gewicht dieses Extraktes schwankt wegen des Glyceringehaltes in ziemlich weiten Grenzen. E. Dieterich fand es zu 1,0385, wir selbst fanden 1,040, der Trockenrückstand schwankt von 13–20%, der Gehalt an Asche von 1,20 bis 2,15%.

Das Condurango-Fluidextrakt enthält die als Condurangin bezeichneten Bitterstoffe der Condurango-Rinde als wesentlichen Bestandtheil. Man giebt es innerlich 2 Mal täglich zu 1–2 g bei Magenkrebs und schweren Magenkatarrhen, äusserlich benutzt man es zu Umschlägen.

## Extractum Cubebarum.

Kubebenextrakt. Extrait de cubèbes. Extract of cubebs.

2 Th. grob gepulverte Kubeben werden in einem Gemische von 3 Th. Aether und 3 Th. Weingeist 3 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von 2 Th. Aether und 2 Th. Weingeist in gleicher Weise ausgezogen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem dünnen Extrakte eingedampft.

Kubebenextrakt sei braun, in Wasser nicht löslich. Vor der Abgabe muss dasselbe umgeschüttelt werden.

Die Darstellung des Kubebenextraktes lässt sich am vorteilhaftesten mit Hülfe der Deplacirmethode bewerkstelligen, schon deshalb, weil man hierbei die

geringsten Mengen des kostspieligen Lösungsmittels verbraucht. Befolgt man die von dem Arzneibuche vorgeschriebene Methode der Maceration, so Sorge man dafür, dass beim Auspressen, Filtriren, Abdampfen etc. in demselben Raume keine Flammen und Feuer brennen. Im Uebrigen ist der Vorschrift nichts Weiteres hinzuzufügen. **Vorsicht!**

Giebt man der Verdrängungsmethode den Vorzug, so feuchtet man 100 Th. grob gepulverte Cubeben mit der genügenden Menge des Lösungsmittels (gleiche Theile Aether und Weingeist) an, wozu 40—50 Theile erforderlich sind, bringt die angefeuchtete Mischung sogleich in einen Perkolator (s. unter *Extracta fluida*), giesst noch soviel der Aether-Alkoholmischung auf, dass das Cubebenpulver von dieser bedeckt ist, schliesst den Perkolator und lässt das Ganze nun 3 Tage lang stehen. Nach dieser Zeit deplacirt man mit Aether-Alkoholmischung so lange, bis die Flüssigkeit unten ungefärbt abläuft. Man lässt den Auszug 2 Tage lang absetzen und filtrirt ihn alsdann in einem bedeckten Trichter. Von dem Filtrat zieht man unter Einhaltung der bei *Extractum Filicis* angegebenen Vorsichtsmaassregeln den Aether und die Hauptmenge des Weingeistes durch Destillation — **Vorsicht!** — ab und dampft das Extrakt bis auf 20 Th. ein. Ist dieser Punkt erreicht, so fügt man unter Umrühren nochmals 5—10 Th. Aether-Alkoholmischung hinzu und dampft unter Umrühren bis zur Konsistenz eines dünnen Extraktes ein. Die Ausbeute beträgt 17—18 Proc.

Die wesentlichen Bestandtheile des Extrakts sind Cubebin, Cubebensäure, Cubebén (Cubebenöl), Cubebenharz und fettes Oel. S. *Cubebae* S. 590.

**Anwendung.** Man giebt das Extrakt zu 0,5—1,0—2,0 mehrmals des Tages in Pillen, Bissen oder in Capsules bei Gonorrhoe. Wird das Extrakt zu Mixturen verordnet, so muss dasselbe, da es in Wasser ganz unlöslich ist, emulgirt werden. In diesem Falle wird das Extrakt in einem Emulsionsmörser mit der doppelten oder dreifachen Menge arabischem Gummi durchmischt, und dann nach Zusatz der zweifachen Menge Sirup oder der anderthalbfachen Menge Wasser von der Menge des verwendeten arabischen Gummi emulgirt. Das Extrakt ist vor der Dispensation umzuschütteln, da es Bodensätze bildet.

## Extractum Ferri pomatum.

Eisenextrakt. Aepfelsaures Eisenextrakt. Extractum Ferri. Extractum Martis ferratum. Extractum Malatis Ferri. Extrait de malate de fer. Extract of malate of iron.

50 Th. reife, saure Aepfel werden in einen Brei verwandelt und ausgepresst. Der Flüssigkeit wird 1 Th. gepulvertes Eisen hinzugesetzt, und die Mischung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die mit Wasser auf 50 Th. verdünnte Flüssigkeit wird mehrere Tage bei Seite gestellt, filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Eisenextrakt sei grünschwarz, in Wasser klar löslich, von süßem, eisenartigem, aber keineswegs scharfem Geschmacke.

**Bereitung.** Das Arzneibuch schreibt abweichend von der Pharm. Germ. II. zur Eisenextraktbereitung ausdrücklich vor, reife, saure Aepfel zu verwenden, da unreife Aepfel, obgleich sehr sauer, viel weniger Ausbeute an Saft und mithin auch weniger an Extrakt geben; ausserdem aber würden in das Extrakt weit mehr Pektinstoffe gelangen und infolgedessen ein in Wasser trübe lösliches Präparat resultiren.

Der unveredelte, sogenannte Holzapfel (im reifen Zustande) giebt den sauersten Saft; weniger saure, aber durch einen angenehmen Geschmack aus-

gezeichnete und ein vorzügliches Extrakt liefernde Sorten sind der Weinapfel die rothen Stettiner, Rostocker Aepfel, rothe Rambour und Borsdorfer Aepfel.

50 Th. solcher reifer, saurer Aepfel werden in einem steinernen Mörser oder zwischen Walzen aus Holz oder Stein zerkleinert, darauf der Saft ausgepresst. Diesen Saft bringt man sofort in eine Schale aus Porzellan oder Steinzeug, fügt gleichfalls sofort 1 Th. Eisen hinzu und befördert die Auflösung desselben durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Auflösung des Eisens erfolgt unter Entwicklung von Wasserstoff, man wird deshalb die Erwärmung zu Anfang nur eine mässige sein lassen und erst allmählich steigern.

Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung verdünnt man die Mischung zum Ersatz etwa verdampfter Flüssigkeit mit Wasser bis auf 50 Th., lässt sie darauf 2—3 Tage lang an einem kühlen Orte absetzen und dampft sie in einer Schale aus Porzellan oder Steinzeug zu einem dicken Extrakte ein. — Die Ausbeute beträgt 5—7 Th.

Zu dieser Vorschrift ist Folgendes zu bemerken: Die in dem Saft der Aepfel enthaltene Aepfelsäure löst das Eisen zu Ferromalat. Das Erwärmen des Aepfelsaftes mit dem Eisenpulver ist jedenfalls deswegen vorgeschrieben, um den Eintritt von Gährungen, durch welche sich Milchsäure oder Bernsteinsäure bilden könnten, zu verhindern. Das ursprünglich entstandene Ferromalat geht durch Oxydation an der Luft zum Theil in Ferrimalat über, daher enthält das Eisenextrakt als wesentliche Bestandtheile Ferromalat und Ferrimalat (d. i. äpfelsaures Eisenoxydul und äpfelsaures Eisenoxyd), ausserdem gerbsaures Eisen.

Das Eisenextrakt soll grünschwartz, in Wasser klar löslich, von süßem, eisenartigem, aber keineswegs scharfem Geschmacke sein. Ein scharfer Geschmack würde darauf hindeuten, dass ein solches Extrakt nicht aus Aepfeln, sondern vielleicht aus Vogelbeeren (*Sorbus Aucuparia*) bereitet wurde, welche wegen ihres Reichthumes an Aepfelsäure wiederholt als Ausgangsmaterial für dieses Extrakt empfohlen wurden.

Beim Auflösen von Eisenextrakt in Wasser hat Mylius einmal das Hinterbleiben eines schwerlöslichen, salzartigen, krystallinischen Rückstandes beobachtet, welcher aus bernsteinsaurem Eisenoxydul bestand. Die Bildung der Bernsteinsäure erfolgte jedenfalls durch Gährung aus der Aepfelsäure. Daher ist auf die leichte und klare Löslichkeit des Extraktes in Wasser von gewöhnlicher Temperatur Gewicht zu legen.

## Extractum Filicis.

Farnextrakt. Wurmfarnextrakt. Extrait de fougère mâle. Extract of male fern.

1 Th. grob gepulverte Farnwurzel wird mit 3 Th. Aether 3 Tage bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird der Rückstand nochmals mit 2 Th. Aether ebenso behandelt und ausgepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt und zu einem dünnen, von Aether vollständig befreiten Extrakte eingedampft.

Das umgerührte und mit Glycerin verdünnte Extrakt darf unter dem Mikroskope keine Stärkekörnchen zeigen. Farnextrakt sei grünlich, in Wasser nicht löslich.

Vor der Abgabe muss dasselbe umgeschüttelt werden.



**Darstellung.** Die im Herbst gegrabene Wurzel ist wirksamer als die im Frühjahr gegrabene. Im Oktober wird das Rhizom von *Polystichum Filix mas* (Roth) gesammelt, geschält, in Scheiben geschnitten, vorsichtig getrocknet, gröblich oder mittelfein gepulvert und sofort zur Extraktbereitung verwendet. Man stellt dies Extrakt am geeignetsten mit Hilfe der Deplacirmethode her: 100 Th. grob oder mittelfein gepulverter Farnwurzel werden mit circa 50 Th. Aether durchfeuchtet und sogleich in einen geeigneten Perkolator (s. *Extracta fluida*) gebracht und im Uebrigen genau so verfahren, wie dies bereits unter *Extr. Cubeborum* angegeben ist. Die Extraktlösung wird nach dem Absetzen in einem bedeckten Trichter filtrirt, der Aether in der Weise abgezogen, dass man den Kolben halbgefüllt in ein Wasserbad von 80° setzt, letzteres durch Nachgiessen von kochendem Wasser auf 50° heiss erhält und bei der Operation die Aetherdämpfe im Liebig'schen Kühler condensirt. Die zurückbleibende Extraktlösung wird durch sehr gelindes Erwärmen im Dampfbade vollständig vom Aether befreit und in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt.

Wendet man die Macerationsmethode an, so sei noch zur Vorsicht ermahnt! **Vorsicht!** Die abgepressten ätherischen Flüssigkeiten lässt man dann in gut verschlossenen Gefässen 2 Tage absetzen, giesst vom Bodensatz klar ab, filtrirt und verfäht wie angegeben.

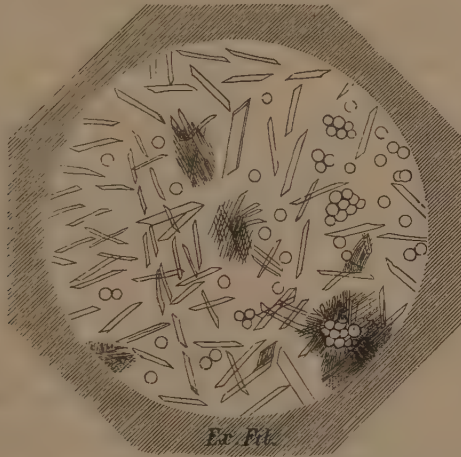


Fig. 174. Farnextrakt mit Stärkemehl verunreinigt. Krystalle: Filixsäure. 120fache Vergr.

Das Extrakt besteht aus harzigen Stoffen und einem flüchtigen und fetten Oele, die sich beim Aufbewahren mehr oder weniger von einander scheiden, Filixsäure und Filixgerbsäure. Die beim Aufbewahren des Extrakts sich abscheidende grünlich gelbe, pulverige, krystallinische Substanz ist hauptsächlich Filixsäure. Man muss daher das Extrakt vor der Dispensation umschütteln. Das frischbereitete Extrakt ist bräunlich bis bräunlichgrün. Tiefgrüne Präparate erregen den Verdacht, dass sie mit Chlorophyll nachgefärbt oder kupferhaltig sind. Zum Nachweis des Kupfers versetzt man etwa 5 g des Extraktes, nimmt die Asche mit verdünnter Salzsäure auf und übersättigt die filtrirte Lösung mit Ammoniak. Blaufärbung der Flüssigkeit würde Kupfer anzeigen.

**Prüfung.** Das umgerührte und mit Glycerin verdünnte Extrakt darf unter dem Mikroskope keine Stärkekörnchen zeigen. Stärkekörnchen können in das Extrakt gelangen, wenn letzteres aus nicht genügend trockener Farnwurzel bereitet oder mit wasserhaltigem Aether extrahirt wurde oder wenn der ätherische Auszug nicht filtrirt wurde.

Beistehende Figur zeigt ein mit Stärkekörnern verunreinigtes Filixextrakt.

**Anwendung.** Es wird hauptsächlich als Mittel gegen Bandwurm angewendet. Die Dosis des Extr. Filicis, welches am wirksamsten ist, wenn es aus frisch getrockneten Wurzelstöcken bereitet wurde, beträgt 6–10 g pro die. Die gebräuchlichste Form ist

die der Kapseln. Von manchen Patienten können aber diese Kapseln beim besten Willen schlechterdings nicht geschluckt werden. In diesem Falle kann man das Präparat auch als Schüttelmixtur geben. Auch wird das Farnextrakt sehr häufig mit einer Abkochung von Granatrinde verabreicht. In beiden Fällen muss es mit etwa der gleichen Menge Gummi arabicum emulgirt werden. — An der therapeutischen Wirkung des Extraktes ist nach K o b e r t nicht nur die Filixsäure, sondern auch das ätherische Oel theilhaftig.

## Extractum Frangulae fluidum.

Faulbaum-Fluidextrakt. Extrait fluid de Nerprun (Bourdaine). Fluid Extract of Frangula.

Aus 100 Th. mittelfein gepulverter Faulbaumrinde und der nöthigen Menge eines Gemisches, bestehend aus 3 Th. Weingeist und 7 Th. Wasser werden nach dem bei *Extracta fluida* angegebenen Verfahren I 100 Th. Fluidextrakt hergestellt.

Faulbaum-Fluidextrakt sei dunkelbraunroth.

Das Faulbaum-Fluidextrakt ist neuerdings an Stelle des concentrirten Faulbaumdekoktes und als Ersatz des Fluidextraktes von Cascara Sagrada sehr in Aufnahme gekommen.

Zu der vom Arzneibuche angegebenen Darstellungsvorschrift ist Folgendes zu bemerken: Nach dem unter *Cortex Frangulae* S. 569 Gesagten erscheint es selbstverständlich, dass man auch zur Bereitung des Fluidextraktes nur eine solche Rinde benutzen darf, welche mindestens 1 Jahr lang gelagert hat. Zur Erschöpfung der Rinde ist etwa die 8—9fache Menge des Menstruums erforderlich.

Bei dem Eindampfen der verdünnten Auszüge erfolgt gerade bei diesem Extrakte leicht die Ausscheidung harziger Antheile. Man muss daher das Abdampfen des Auszuges II unter Rühren bewerkstelligen und durch jeweiligen Zusatz kleiner Mengen von Weingeist den Rückstand in die Form eines gleichmässigen, nicht körnigen Sirups bringen.

Bezüglich der Prüfung beschränkt sich das Arzneibuch darauf, eine dunkelbraune Farbe zu verlangen.

Der Gehalt dieses Extraktes an Trockensubstanz schwankt von 13—20 Proc. Der Aschengehalt beträgt etwa 0,6—0,7 Proc.

Faulbaum-Fluidextrakt dient als mildes aber sicheres Abführmittel, namentlich bei habitueller Verstopfung.

*Extr. Frangulae fluid. examaratum*, entbittertes Faulbaum-Fluidextrakt: 500 g Cort. Frangulae und 50 g Magnes. ust. werden mit 1000 g Aq. destillat. gleichmässig gemischt, 12 Stunden lang stehen gelassen, darauf im Dampfbade unter Rühren eingetrocknet, wiederum gepulvert und durch ein Sieb geschlagen. Die so entbitterte Faulbaumrinde wird zur Bereitung von 500 g Fluidextrakt nach Methode I verwendet. (Dieterich.)

## Extractum Gentianae.

Enzianextrakt. Extrait de gentiane. Extract of gentian.

1 Theil in Scheiben von 1 bis 2 mm Dicke geschnittene Enzianwurzel wird mit 5 Theilen Wasser 48 Stunden bei 15—20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der nach dem Abpressen

bleibende Rückstand wird nochmals mit 5 Theilen Wasser 12 Stunden ausgezogen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, aufgeköcht, abgessen und bis auf 2 Theile eingedampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Enzianextrakt sei gelbbraun bis rothbraun, in Wasser klar löslich.

**Bereitung.** 1000 Th. Enzianwurzel, in Scheiben von 1—2 mm geschnitten und vom Pulver befreit, werden mit 5000 Th. dest. Wasser 24 Stunden macerirt, abgepresst und der Rückstand mit 5000 Th. dest. Wasser noch einmal in derselben Weise 12 Stunden behandelt. Die Flüssigkeiten werden gemischt und ohne Verzug aufgeköcht, im Dampfbade zweckmässig bis auf 2000 Th. eingedampft, mehrere Tage an einem kühlen Orte bei Seite gestellt, in der 2—3fachen Menge kalten dest. Wassers gelöst, wieder 2 Tage zum Absetzen bei Seite gestellt, klar abgessen und filtrirt. Die vereinigten Filtrate dampft man im Dampfbade zu einem dicken Extrakte ein. Sollte es sich wider Erwarten nicht klar in Wasser lösen, wie dies bisweilen der Fall ist, so ist man gezwungen, das vollständig erkaltete Präparat noch einmal in der 3fachen Menge kalten dest. Wassers zu lösen, nach 24stündigem Absetzen zu filtriren und wieder im Dampfbade zur Konsistenz eines dicken Extraktes einzudampfen. Die Extraktausbeute beträgt 27—30 Proc.

Enzianextrakt soll gelbbraun bis rothbraun und in Wasser klar löslich sein. Feuchtigkeitsgehalt 17—23 Proc., Aschengehalt 2,2—4,8 Proc.

Nach E. Dieterich ist Enzianwurzel, welche nach dem Ausgraben sofort getrocknet wurde, weisslich gelb, nicht röthlich. Erst durch einen Fermentationsprocess erhält sie die bekannte rothe Färbung. Die gelbe Wurzel giebt mehr Extrakt als die rote.

## Extractum Hydrastis fluidum.

**Hydrastis-Fluidextrakt.** *Extrait fluide d'hydraste (de Canada).* Fluid Extract of Hydrastis. Fluid Extract of golden seal.

Aus 100 Theilen mittelfein gepulverter Hydrastiswurzel und der nöthigen Menge eines Lösungsmittels, bestehend aus 7 Theilen Weingeist und 3 Theilen Wasser, werden nach dem unter *Extracta fluida* näher beschriebenen Verfahren I 100 Theile Fluidextrakt dargestellt.

Hydrastis-Fluidextrakt sei dunkelbraun.

Aus Amerika kommen durch Parke, Davis & Co. zwei verschiedene Hydrastis-Fluidextrakte in den Handel. Das eine ist ein spirituöses, nach der United-States-Pharmacopoeia bereitetes und riecht stark narkotisch. Das andere ist ein wässeriges Extrakt, welches nicht wie das oben erwähnte spirituöse Extrakt die harzigen Bestandtheile der Droge enthält, und welchem als Konservierungsmittel Glycerin zugesetzt ist. Dieses letztere Präparat dient vorwiegend zur äusseren Verwendung.

Zur Erschöpfung der Hydrastiswurzel bedarf man etwa das 6fache des vom Arzneibuche vorgeschriebenen Menstruums. Bei dem Verdampfen der schwächeren Auszüge entstehen harzige Abscheidungen, welche durch Rühren und jeweiligen Zusatz von Weingeist wieder in Lösung zu bringen sind. Dieses Extrakt enthält als wesentliche Bestandtheile die Alkaloide der Hydrastiswurzel (Berberin und Hydrastin). Die Abscheidungen, welche sich nach längerer Auf-



bewahrung bilden, bestehen aus Phytosterin d. i. eine Art Cholesterin (E. Schmidt).

Der Trockenrückstand dieses Extraktes schwankt von 12—20 Proc., der Gehalt an Asche von 0,3—0,6 Proc.

**Anwendung.** Als ein Tonicum, welches besonders die Schleimhäute beeinflusst, bei Dyspepsie, Katarrhen des Magens, der Leber und des Urogenitalsystemes. In der Gynäkologie bei Blutungen als gefässkontrahirendes Mittel.

## Extractum Hyoscyami.

**Bilsenkrautextrakt.** *Extrait de jusquiame.* *Extract of Hyoscyamus.* *Extract of henbane.*

20 Theile frisches, in Blüthe stehendes Bilsenkraut werden mit 1 Theile Wasser besprengt, darauf zerstoßen und ausgepresst; das gleiche Verfahren wird mit 3 Theilen Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden bis auf 80° erwärmt, durchgeseiht, auf 2 Theile eingedampft, und 2 Theile Weingeist zugefügt. Die Mischung wird bisweilen umgeschüttelt und nach 24 Stunden durchgeseiht. Der hierbei erhaltene Rückstand wird mit 1 Theile verdünntem Weingeist in einem geschlossenen Gefässe etwas erwärmt und wiederholt umgeschüttelt. Die nach dem Absetzen klar abgegossene Flüssigkeit wird der früher erhaltenen hinzugefügt, die Mischung filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft. Bilsenkrautextrakt sei grünlichbraun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

Die **Bereitung** des Bilsenkrautextraktes erfolgt in der nämlichen Weise wie unter *Extr. Belladonnae* S. 656 näher angegeben ist. Bei der Zerkleinerung des frischen Krautes achte man auch hier darauf, dass nicht Tropfen des Kräutersaftes in die Augen spritzen. Die Bereitungszeit fällt in den Juni und Anfang Juli; die Extraktausbeute beträgt 2,5—3 Proc.

Da es nicht allen Apothekern möglich sein wird, dieses Extrakt selbst darzustellen, so ist dasselbe, auch in Hinsicht auf seinen häufigen Gebrauch, ein recht viel gehandelter Artikel. Man beziehe es grundsätzlich nur aus ganz sicherer Quelle, um sicher zu sein, dass ihm nicht *Extractum Stramonii* beigemischt ist.

Die wesentlichen Bestandtheile des Bilsenkrautextraktes sind die nämlichen mydriatischen Alkaloide: Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin (Hyoscin), welche auch im Belladonnaextrakt enthalten sind. Feuchtigkeitsgehalt 14 bis 19 Proc. Gehalt an sehr kalireicher Asche 18—23 Proc.

Die Werthbestimmung des Bilsenkrautextraktes erfolgt nach den unter *Extr. Belladonnae* angegebenen Methoden. 1 ccm  $\frac{1}{100}$ -Normalsalzsäurelösung entspricht 0,00289 g Hyoscyamin (bez. Atropin und Hyoscin). Schweissinger fand 0,231 bis 0,245 Proc. Alkaloide.

**Anwendung.** Das Bilsenkrautextrakt ist ein Narcoticum, Anodinum, Antispasticum, Antipyreticum und auch Mydriaticum. Man giebt es zu 0,02—0,04—0,06 g zweistünd-

lich oder zu 0,05—0,075—0,1 g täglich 3—4 mal. Die grösste Einzelgabe ist zu 0,2, die grösste Tagesgabe zu 1,0 g von dem Arzneibuche normirt worden. Aeusserlich zu Klystieren zu 0,05—0,1—0,15 g, ebenso in Suppositorien, Augentropfwässern zu 0,5—0,8 g in 20—30 g Wasser, in Salben zu 0,5—1,0 auf 10 g Fett.

## Extractum Opii.

**Opiumextrakt. Extractum thebaicum. Extrait d'opium. Extrait thébaïque. Extract of opium.**

2 Theile mittelfein gepulvertes Opium werden 24 Stunden mit 10 Theilen Wasser bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen, und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals mit 5 Theilen Wasser in gleicher Weise behandelt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, filtrirt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Opiumextrakt sei rothbraun, in Wasser trübe löslich.

Man löse 3 g Opiumextrakt in 40 g Wasser, vermische die Lösung, unter Vermeidung unnöthigen Schüttelns, mit 2 g einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser und filtrire sofort durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrates behandle man weiter, wie bei Opium angegeben ist. Das Gewicht des erhaltenen Morphins darf nicht weniger als 0,34 g betragen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,15 g. Grösste Tagesgabe 0,5 g.

**Bereitung.** Bei der Darstellung dieses Extraktes hat man darauf zu achten, dass man nur sorgfältig getrocknetes und grobgepulvertes, vorschriftsmässiges, gutes Opium verwendet und die von dem Arzneibuche angegebenen Mengenverhältnisse genau innehält, vor allen Dingen also nicht mehr Lösungsmittel verwendet, wenn man ein Präparat von gleichmässigem Gehalt und entsprechender Wirkung erzielen will. Eine völlige Erschöpfung des Opiums durch Wasser ist nämlich nicht der Zweck der Vorschrift, wie dies bei den anderen Extraktbereitungen vorausgesetzt wird. Würde man das Opium zum dritten Male mit Wasser ausziehen, so würde man zwar die Extraktausbeute vergrössern, der Werth des Extraktes aber würde geringer werden, weil durch diesen dritten Auszug hauptsächlich indifferente schleimige Stoffe mit in dasselbe gelangen, so dass der procentische Gehalt an therapeutisch wirksamen Stoffen, welche durch die beiden ersten Aufgüsse fast vollständig extrahirt werden, thatsächlich vermindert würde.

Die Temperatur des aufzugießenden Wassers und auch diejenige bei der Maceration darf 15 bis 20° nicht übersteigen. Wärmeres Wasser und Maceration bei höherer Temperatur ergeben einerseits sehr schwer zu filtrirende Extraktlösungen, andererseits erniedrigen sie durch grössere Extraktausbeute den therapeutischen Werth des Präparates.

Die kalt bereiteten Extraktlösungen enthalten besonders die Morphinsalze und weniger Narkotin. Sie müssen nach dem Absetzen und Filtriren ohne Verzug unter beständigem Umrühren zu einem trockenen Extrakte eingedampft werden. (Siehe S. 633.)

Die Ausbeute beträgt 45—53 Proc. Der Morphingehalt sollte eigentlich durchschnittlich doppelt so gross sein als im Opium, doch steigt er selten höher als 16—17 Proc.

**Eigenschaften.** Das trockene Opiumextrakt ist hygroskopisch, deshalb vor der Aufbewahrung sorgfältig auszutrocknen und in groben Stücken in gut verschlossenen kleinen Flaschen aufzubewahren. Es ist rothbraun, in Wasser trübe löslich. Der Geschmack der Lösung ist stark bitter. Narkotin ist wegen seiner Schwerlöslichkeit im Extrakt nur in mässigen Mengen vertreten.

Opiumextrakt enthält 2—5 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt etwa 6 Proc. Asche.

**Prüfung.** Der Gehalt an Morphin soll mindestens 17 Proc. betragen. Man vergleiche über die Gehaltsbestimmung unter *Opium*.

**Anwendung.** Das Opiumextrakt wird zu 0,005—0,01—0,03—0,06 g gegeben. Im Klystier zu 0,05—0,1 g. Das Arzneibuch normirt die grösste Einzelgabe zu 0,15 g, die grösste Tagesgabe zu 0,5 g. Man beachte, dass diese Höchstgaben auch für Suppositorien gültig sind, da Opium durch den Darm sehr leicht resorbirt wird.

## Extractum Rhei.

**Rhabarberextrakt.** *Extrait de rhubarbe. Extract of rhubarb.*

2 Theile grobgepulverte Rhabarberwurzel werden mit einem Gemische von 4 Theilen Weingeist und 6 Theilen Wasser 24 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird mit einem Gemische von 2 Theilen Weingeist und 3 Theilen Wasser ebenso behandelt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Rhabarberextrakt sei gelblichbraun, in Wasser trübe löslich.



*Extr.*

Fig. 175. F Krystalle aus Frangula-Extrakt, R solche aus Rhabarber-Extrakt.

**Bereitung.** Da die Rhabarberwurzel sehr schleimhaltig ist, so bereitet man das Extrakt am besten aus der grobzerschnittenen und gut abgeseihten Wurzel. Die Pressflüssigkeiten stellt man 2 Tage zum Absetzen bei Seite und filtrirt. Es empfiehlt sich, wenn irgend möglich, den Vacuumapparat zum Abdampfen zu verwenden, weil man im Dampfbade meistens ein dunkler gefärbtes Präparat erzielt. Das Rhabarberextrakt ist stark hygroskopisch und muss daher vor der Aufbewahrung sehr sorgfältig ausgetrocknet werden (s. Extracta sicca). Man füllt es am

besten in kleine, weithalsige Flaschen, die dicht zu verschliessen sind. Die Ausbeute beträgt 36—42 Proc. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt 2—5 Proc., beim Verbrennen hinterbleiben 4—5 Proc. Asche.

Rhabarberextrakt in gröberen Stücken ist schwarzbraun, beim Zerreiben dieser Stücke erhält man ein gelblichbraunes Pulver. Es ist in Wasser trübe



löslich, auf Zusatz von Ammoniak giebt es eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Salzsäure Chrysophansäure in gelben Flocken gefällt wird.

Die wesentlichen Bestandtheile des Rhabarberextraktes sind Chrysophansäure, die harzartigen Bestandtheile des Rhabarbers, Rheumgerbsäure, nicht dagegen die Stärke und der Schleim.

Rhabarberextrakt wird bisweilen mit Frangula-Extrakt verfälscht. Zum Nachweis des letzteren versetzt man 2 ccm einer 5proc. filtrirten Extraktlösung mit 10 Tropfen Ammoniakflüssigkeit und verdunstet 1—2 Tropfen dieser Lösung auf einem Objektträger. Aus dem Frangula-Extrakt scheiden sich alsdann Krystalle ab, welche bei 100facher Vergrößerung sich deutlich von den Kalkoxalatkrystallen des Rhabarberextraktes unterscheiden. (Fig. 175.)

## Extractum Rheï compositum.

Zusammengesetztes Rhabarberextrakt. Extractum catholicum s. panchymagogum.

Extrait catholique ou panchymagogue. Compound Extract of rhubarb.

6 Theile Rhabarberextrakt, 2 Theile Aloëextrakt, 1 Theil Jalapenharz, 4 Theile medicinische Seife werden fein zerrieben und gemischt. Zusammengesetztes Rhabarberextrakt sei schwärzlichbraun, in Wasser trübe löslich.

Während Pharm. Germ. II., um eine Auflösung des Jalapenharzes und eine innigere Mischung der einzelnen Bestandtheile zu erzielen, die zusammengeriebenen Substanzen mit verdünntem Weingeist befeuchten und im Dampfbade zu einem trockenen Extrakte eindampfen liess, schreibt das Arzneibuch nur eine innige Mischung der trockenen Substanzen vor. Die einzelnen Bestandtheile sind zunächst für sich scharf zu trocknen, einzeln zu pulvern und dann zu mischen; auch empfiehlt es sich, um ein gleichmässiges Pulver zu erhalten, die Mischung noch einmal durch ein geeignetes Sieb zu schlagen. Das zusammengesetzte Rhabarberextrakt ist sehr hygroskopisch und deshalb in dicht verschlossenen, nicht zu grossen Gläsern aufzubewahren.

**Eigenschaften.** Es soll schwärzlichbraun und in Wasser trübe löslich sein; die Farbe des frischbereiteten Extraktes spielt aber mehr ins Graue, erst bei längerer Aufbewahrung färbt es sich in Folge Aufnahme von Feuchtigkeit dunkler.

## Extractum Secalis cornuti.

Mutterkornextrakt. Ergotinum. Extractum Fungi secalis. Extractum haemostaticum (Bonjeani). Extrait d'ergot. Extrait de seigle ergoté. Extract of ergot.

2 Theile grob gepulvertes Mutterkorn werden mit 4 Theilen Wasser 6 Stunden bei 15—20° unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen, und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt, durchgeseiht und bis auf 1 Theil eingedampft. Dieser ein-

geengte Auszug, mit 1 Theile verdünntem Weingeiste gemischt, wird unter öfterem Schütteln 3 Tage stehen gelassen, dann filtrirt und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Mutterkornextrakt sei rothbraun, in Wasser klar löslich.

Die vom Arzneibuche aufgenommene Vorschrift lehnt sich an die von Bonjean (1842) gegebene an, deren Princip darin beruht, dass das Mutterkorn mit Wasser ausgezogen, der Auszug eingedampft und in diesem concentrirten Zustande durch Versetzen mit Weingeist gereinigt wird. Auch die Pharm. Germ. II. hatte die Bonjean'sche Vorschrift zum Ausgangspunkte für ihr Extractum Secalis cornuti genommen, aber sie liess den Auszug nach der Reinigung mit Weingeist zum dicken Extrakt eindampfen und dieses letztere nochmals mit Weingeist auskneten. Diese letzte Behandlung mit Weingeist ist vom Arzneibuch fallen gelassen worden, jedenfalls, weil Kobert, der zur Zeit beste Kenner des Mutterkorns, sich dahin aussprach, dass gerade durch diese Behandlung wirksame Bestandtheile des Mutterkorns herausgewaschen werden und auf diese Weise verloren gehen. Im Uebrigen gründet sich die Vorschrift des Arzneibuches nicht sowohl auf theoretische Ueberlegungen als auf praktische Erfahrungen. Man weiss, dass dem Mutterkorn durch Ausziehen mit Wasser eine Reihe wirksamer Bestandtheile entzogen werden, deren Kenntniss gegenwärtig eine noch höchst lückenhafte ist. Daher lässt die gegebene Vorschrift das Mutterkorn mit Wasser ausziehen. Die concentrirten Auszüge werden später mit Weingeist versetzt, um gewisse, durch Alkohol fällbare Antheile des Extraktes, z. B. unorganische Salze und Mannan (das sog. Scleromucin) aus diesem zu entfernen.

Welche Bestandtheile des Mutterkorns in dem Mutterkornextrakte enthalten sind, lässt sich um so weniger scharf angeben, als, wie bereits bemerkt, in dieser Beziehung schon für das Mutterkorn selbst noch viel aufzuklären ist, geschweige denn für das leicht zersetzliche Extrakt desselben. So viel indessen kann man, ohne einen größeren Irrthum zu begehen, annehmen, dass das Mutterkornextrakt des Arzneibuches als wesentliche Bestandtheile die Alkaloide des Mutterkorns (Kornutin), ferner Ergotinsäure und vielleicht auch in kleineren Mengen Sphacelinsäure enthalten wird. Vergl. hierüber unter *Secale cornutum*.

Bei der Darstellung des Mutterkornextraktes halte man sich gegenwärtig, dass Auszüge des Mutterkorns ungemein leicht dem Verderben bez. der Veränderung unterliegen. Man wird also zweckmässig den ersten Auszug in den späten Abendstunden ansetzen, möglichst häufig umschütteln, am nächsten Morgen zum ersten Male abpressen, so dass man gegen Mittag das zweite Mal abpressen und sofort mit dem Abdampfen beginnen kann. Als Ansatzgefäße benutze man Flaschen, zum Verdampfen Porzellanschalen. Die Ausbeute beträgt 15—18 Proc.

Das Mutterkornextrakt kann als ein Ersatz des Mutterkorns, soweit dessen wehen-treibende Wirkung in Betracht kommt, nicht angesehen werden. Man giebt es innerlich oder subcutan gegen Blutungen innerer Organe. Die Wirksamkeit des Extraktes nimmt übrigens im Verlaufe der Aufbewahrung ab.

Mutterkornextrakt enthält 16—24 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt 8—11 Proc. kalireiche Asche.

Ueber die Wirksamkeit der nach nicht publicirten Vorschriften als Specialitäten fabricirten Mutterkornextrakte: Ergotin-Bombelon, Ergotin-Denzel u. s. w. sind die Meinungen noch nicht genügend geklärt.

## Extractum Secalis cornuti fluidum.

**Mutterkorn-Fluidextrakt.** *Extrait fluide de seigle ergoté.* **Fluid Extract of ergot.**

Aus 100 Theilen grob gepulvertem Mutterkorn, 6 Theilen verdünnter Salzsäure, bestehend aus 2,4 Theilen Salzsäure und 3,6 Theilen Wasser, und der nöthigen Menge eines Gemisches, bestehend aus 2 Theilen Weingeist und 8 Theilen Wasser, werden nach dem unter *Extracta fluida* angegebenen Verfahren 100 Theile Fluidextrakt in der Weise dargestellt, dass dem zweiten Auszuge vor dem Abdampfen die verdünnte Salzsäure hinzugefügt wird.

Mutterkorn-Fluidextrakt sei rothbraun und klar.

Die Vorschrift zur Darstellung dieses Fluidextraktes ist augenscheinlich derjenigen der United-States-Pharmakopoeia nachgebildet. Um bezüglich der Darstellung keinen Zweifel zu lassen, sei die Bereitungsweise nochmals wieder gegeben:

Man feuchtet 100 Th. grobgepulvertes Mutterkorn mit dem vorgeschriebenen Menstruum aus 2 Th. Weingeist und 8 Th. Wasser an, bringt die Mischung in den Perkolator und sammelt unter Benutzung des Menstruums der oben angegebenen Zusammensetzung zunächst 85 Th. Perkolat, welche man bei Seite stellt. Dann wird die Droge mit dem nämlichen Menstruum erschöpft und so ein dünneres Perkolat No. II erzielt. Diesem letzteren setzt man vor dem Eindampfen die vorgeschriebene Salzsäuremischung hinzu und verfährt sonst nach dem Verfahren I.

Die Salzsäure ist also nicht etwa dem Mutterkornpulver direkt zuzusetzen. Der Zweck des Salzsäurezusatzes ist augenscheinlich, Veränderungen des Auszuges zu umgehen, vielleicht auch die Ausscheidung schwer löslicher Salze der wirksamen Basen des Mutterkornes (Cornutin etc.) zu verhindern. Auf welchen theoretischen Ueberlegungen dieser Salzsäurezusatz beruht, und ob derselbe geeignet ist, den beabsichtigten Zweck zu erreichen, muss für den Augenblick dahingestellt bleiben. Vergl. auch unter Extr. Secalis cornuti und Secale cornutum. Das Abdampfen erfolge in Porzellanschalen.

Bei sorgfältiger Arbeit wird man zur völligen Erschöpfung der Droge etwa die  $4\frac{1}{2}$ -fache Menge an Menstruum verbrauchen.

Bezüglich der Eigenschaften fordert das Arzneibuch nur „Mutterkorn-Fluidextrakt sei rothbraun und klar“.

Das spezifische Gewicht schwankt von 1,035—1,055, der Trockenrückstand bewegt sich von 13—18 Proc., der Gehalt an Asche von 2—2,20 Proc.

## Extractum Strychni.

**Brechnussextrakt.** **Weingeistiges Krähenaugenextrakt.** **Strychnossextrakt.** **Extractum nucum vomicarum spirituosum.** **Extractum nucis vomicae.** *Extrait de noix vomique.* **Extract of nux vomica.**

10 Theile grobgepulverte Brechnuss werden bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme mit 20 Theilen verdünntem Weingeiste 24 Stunden unter öfterem Umschütteln ausgezogen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit 15 Theilen verdünntem Weingeiste in derselben Weise behandelt.



Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, mehrere Tage bei Seite gestellt und zu einem trockenen Extrakte eingedampft. Brechnuss-extrakt sei braun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,05 g. Grösste Tagesgabe 0,15 g.

Die Brechnüsse enthalten ausser den Alkaloiden (Strychnin und Brucin) auch noch fettes Oel. Letzteres soll möglichst nicht in das Extrakt übergehen, weil dieses alsdann schlecht trocken wird. Deshalb ist zur Extraktion verdünnter Weingeist und eine Digestionswärme von nicht über 40° vorgeschrieben. Man zieht die grob gepulverten Brechnüsse in der beschriebenen Weise mit verdünntem Weingeist aus, lässt die Auszüge — zur Abscheidung des Fettes — 2 bis 3 Tage an einem kühlen Orte absetzen, filtrirt durch ein mit verdünntem Weingeist genässtes Filter, dampft das Filtrat ein und verwandelt den Rückstand, wie unter *Extracta sicca* angegeben, in ein trockenes Extrakt. — Will man ein von fettem Oel völlig freies Extrakt herstellen, so kann man die Brechnüsse vor der weingeistigen Extraktion mit Petroläther ausziehen oder die filtrirten weingeistigen Auszüge mit Petroläther ausschütteln.

**Eigenschaften.** Das Brechnuss-extrakt soll braun und in Wasser trübe löslich sein. Es enthält 15—20 Proc. Gesamt-Alkaloide, 0,5—2 Proc. Feuchtigkeit und hinterlässt 2,5—3,5 Proc. Asche.

**Prüfung.** Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Alkaloiden erfolgt in der nämlichen Weise, wie dies unter *Extractum Belladonnae* angegeben ist. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure entspricht = 0,0364 g Strychnosalkaloide (Strychnin + Brucin).

Zum qualitativen Nachweis des Strychnins in dem Extrakte zieht man etwa 0,5 g mit Wasser aus, macht die Lösung alkalisch und zieht sie mit Chloroform aus. Den Verdampfungsrückstand dieser Chloroformlösung nimmt man mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und fällt die Lösung mit Kaliumdichromat. Es scheiden sich Krystalle von Strychninchromat aus, welche, auf concentrirte Schwefelsäure gebracht, blauviolette Färbung hervorrufen.

Das *Extractum Strychni* des Arzneibuches ist erheblich reicher an Alkaloiden als das früher officinelle *Extractum Strychni aquosum*. Beide Extrakte dürfen daher nicht für einander substituiert werden.

## Extractum Taraxaci.

**Löwenzahnextrakt.** *Extrait de pissenlit.* *Extract of dandelion.*

1 Theil im Frühjahr gesammelter und getrockneter, mittelfein zerschnittener Löwenzahn wird mit 5 Theilen Wasser 48 Stunden bei 15 bis 20° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen, und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals mit 5 Theilen Wasser 12 Stunden ausgezogen. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, aufgekocht, abgegossen und im Wasserbade bis auf 2 Theile eingedampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser verdünnt, und die filtrirte Flüssigkeit zu einem dicken Extrakte eingedampft. Löwenzahnextrakt sei braun, in Wasser klar löslich.

1000 Theile im Frühjahr gesammelter und getrockneter, mittelfein zerschnittener Löwenzahn werden in der vorgeschriebenen Weise zweimal mit

je 5000 Theilen Wasser macerirt. Zum zweiten Auszuge genügen 3000 Theile Wasser. Die abgepressten und gemischten Flüssigkeiten kocht man zur Entfernung der Eiweissstoffe auf, giesst ab und dampft im Wasserbade bis auf 2000 Th. ein. Den Rückstand löst man in 2000 Th. Wasser, lässt 2–3 Tage an einem kühlen Orte absetzen, filtrirt alsdann an dem nämlichen Orte und dampft das Filtrat zu einem dicken Extrakt ein. Man lasse die Extraktbrühen nicht unnöthig lange herumstehen.

Die Extraktausbeute beträgt 22–25 Proc. — Im Verlaufe der Aufbewahrung scheiden sich in der Regel weinsaure Salze in Krystallen aus dem Extrakt ab. Es enthält etwa 20 Proc. Wasser und liefert 11–20 Proc. einer kalireichen Asche.

## Extractum Trifolii fibrini.

**Bitterkleextrakt. Fiebertkleextrakt. Extrait de trèfle d'eau. Extract of marsh-trefoil.**

1 Theil mittelfein zerschnittener Bitterklee wird mit 5 Theilen siedendem Wasser übergossen, 6 Stunden bei 35 bis 40° unter bisweiligem Umrühren stehen gelassen, und der nach dem Abpressen der Flüssigkeit bleibende Rückstand nochmals mit 5 Theilen siedendem Wasser 3 Stunden in derselben Weise behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, klar abgegossen und zu einem dicken Extrakte eingedampft.

Bitterkleextrakt sei schwarzbraun, in Wasser klar löslich.

Die Vorschrift des Arzneibuches liefert nur ausnahmsweise ein klar lösliches Extrakt. Zweckmässiger wäre es, wie bei *Extractum Taraxaci* angegeben, den Bitterklee mit kaltem Wasser auszuziehen, den Auszug aufzukochen u. s. w.

Die Ausbeute beträgt etwa 28–33 Proc. Das Extrakt enthält 15–18 Proc. Feuchtigkeit und liefert 11–15 Proc. einer kalireichen Asche.

## Ferrum carbonicum saccharatum.

**Zuckerhaltiges Ferrocarbonat. Zuckerhaltiges kohlensaures Eisen. Carbonat de fer sucré. Sugary carbonate of iron.**

5 Th. Ferrosulfat werden in 20 Th. siedendem Wasser gelöst und in eine geräumige Flasche filtrirt, welche eine klare Lösung von 3,5 Th. Natriumbikarbonat in 50 Th. lauwarmem Wasser enthält. Nachdem man den Inhalt der Flasche vorsichtig gemischt hat, füllt man dieselbe mit heissem Wasser, verschliesst lose und stellt bei Seite. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird mit Hülfe eines Hebers abgezogen, und die Flasche wieder mit heissem Wasser angefüllt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt

dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitratlösung kaum noch getrübt wird. Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, welche 1 Th. fein gepulverten Milchzucker und 3 Th. mittelfein gepulverten Zucker enthält, verdampft die Mischung im Dampfbade zur Trockne, zerreibt sie zu Pulver und mischt demselben noch soviel gut getrocknetes Zuckerpulver zu, dass das Gewicht 10 Th. beträgt.

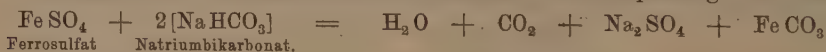
Ein grünlichgraues, mittelfeines Pulver, süß und schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Th. 9,5 bis 10 Th. Eisen enthaltend. In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit löslich. Die mit Wasser verdünnte Lösung giebt sowohl mit Kaliumferrocyanidlösung als mit Kaliumferricyanidlösung einen blauen Niederschlag. Die mit Hülfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wässrige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden. — 1 g zuckerhaltiges Ferrokarbonat werde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen bleibenden Röthung und darauf mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde eine Stunde lang bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 17,8 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

**Geschichtliches.** Die Vorschrift des Arzneibuches ist unter Vereinfachung der Gewichtszahlen, sonst aber unverändert, aus der Pharm. Germ. II. herübergenommen worden.

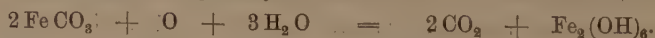
**Theoretisches.** Versetzt man die wässrige Lösung eines Ferrosalzes, z. B. von Ferrosulfat, mit wässrigen Lösungen von Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat, so erhält man einen Niederschlag von Ferrokarbonat. 1 Mol. Ferrosulfat setzt sich mit 1 Mol. Natriumkarbonat glatt zu Natriumsulfat und Ferrokarbonat um:



1 Mol. Ferrosulfat giebt mit 2 Mol. Natriumbikarbonat = Natriumsulfat, Ferrokarbonat unter Entweichen von Kohlensäure und Abspaltung von Wasser:



Ferrokarbonat ist frisch gefällt ein weisser Niederschlag. Es besitzt indessen eine grosse Neigung sich höher zu oxydiren, nimmt z. B. mit grosser Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft auf und geht, da ein Eisenoxydkarbonat unter diesen Umständen nicht existenzfähig ist, unter Abspaltung von Kohlensäure in braunrothes Eisenhydroxyd über:



Aus diesem Grunde muss bei der Darstellung des zuckerhaltigen Ferrokarbonates die Einwirkung des Luftsauerstoffes nach Möglichkeit ausgeschlossen werden. Das Arzneibuch beabsichtigt dies dadurch, dass zum Auflösen des Ferrosulfates siedendes, zum Auflösen des Natriumbikarbonates lauwarmes, also von Luft



völlig bez. zum grössten Theile befreites Wasser benutzt wird. Dadurch, dass man Natriumbikarbonat zur Umsetzung verwendet, wird Kohlensäure in Freiheit gesetzt, welche die Luft aus dem Fällungsgefässe verdrängt. In gleicher Weise verfolgt man mit der Anweisung, das Fällungsgefäss stets mit Wasser ganz gefüllt zu halten und den Niederschlag mit ausgekochtem Wasser auszuwaschen, gleichfalls den Zweck, die Luft von dem Präparat möglichst fernzuhalten.

Durch das Vermischen des Ferrokarbonates mit Zucker erreicht man, dass das Ferrokarbonat gegen den Sauerstoff der Luft erheblich widerstandsfähiger wird, d. h. dass es sich nun nicht mehr so leicht oxydirt. In welcher Weise diese Wirkung des Zuckers zu denken ist, dafür ist noch keine hinreichende Erklärung gegeben worden. Die übliche Redensart: „der Zucker wirkt reducirend“ umschreibt die Thatsache, erklärt sie aber nicht.

**Darstellung.** Man bereitet zunächst eine Auflösung von 3,5 Th. Natriumbikarbonat in 50 Th. ausgekochtem und wieder auf etwa 50° erkalteten Wassers. Das zum Auflösen des Natriumbikarbonats benutzte Wasser darf nicht zu heiss sein, sonst entweicht zu viel Kohlensäure (s. *Natrium bicarbonicum*). Diese Lösung filtrirt man direkt in eine geräumige (etwa 150 Th. Wasser fassende) Flasche. Während des Filtrirens bereite man eine zweite Lösung aus 5 Th. kryst. Ferrosulfat in 20 Th. siedendem Wasser und filtrire diese Lösung direkt in die erste Lösung hinein. Es entsteht nun unter Entweichen von Kohlensäure, welche die Luft aus der Flasche verdrängt, ein Niederschlag von Ferrokarbonat  $\text{FeCO}_3$ , der zunächst weiss aussieht, allmählich aber durch die Einwirkung des Luftsaauerstoffes grünliche Färbung annimmt. Direkt mit der Luft in Berührung gelangende Partikel des Niederschlages nehmen rostbraune Färbung an. — Während des Filtrirens sucht man die Einwirkung beider Flüssigkeiten auf einander durch sanftes Bewegen zu befördern; doch sei man in dieser Hinsicht vorsichtig, da bei zu starkem Bewegen die Entwicklung von Kohlensäure so stürmisch werden kann, dass ein grösserer Theil der Reaktionsflüssigkeit aus der Flasche herausgeschleudert wird. Ist Lösung II vollständig zu Lösung I filtrirt worden, so füllt man das Fällungsgefäss unter vorsichtigem Schwenken sogleich mit ausgekochtem und auf 70–80° erkalteten Wasser bis zum Ueberlaufen an, verschliesst die Flasche lose und stellt sie zur Seite. Sobald sich — nach kurzer Zeit — der Niederschlag gut abgesetzt hat, zieht man die über demselben stehende Flüssigkeit mittels eines Anblasehebers möglichst vollständig ab, füllt die Flasche wiederum mit bereit gehaltenem, abgekochtem und wieder auf 70–80° erkaltetem Wasser vollständig an, schüttelt kräftig durch und lässt wiederum absetzen. Man zieht das Wasser wiederum ab und füllt mit neuem Wasser an. Dies Verfahren wird so lange wiederholt, bis die abgezogene Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure oder Salpetersäure durch Baryumnitratlösung kaum noch getrübt wird, also höchstens noch Spuren von Natriumsulfat enthält.

Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man ohne Verzug in eine tarirte Porzellanschale, welche 1 Theil fein gepulverten Milchezucker und 3 Theile gepulverten Zucker enthält, spült sofort die Flasche mit ca. 2,5 Theilen Weingeist nach, bringt auch dieses Gemisch in die Schale und verdampft nun die Mischung im Dampfbade unter gelegentlichem Umrühren zur Trockne.

Dieser Weingeistzusatz erfüllt einen doppelten Zweck: erstens kann mit Hülfe desselben der Niederschlag möglichst vollständig aus der Flasche entfernt werden, ohne dass das Eindampfen durch eine grössere Flüssigkeitsmenge wesentlich verzögert wird, und zweitens verhindert er beim Verdampfen das Hinzutreten des Sauerstoffes.

Das frisch gefällte Ferrokarbonat ist weisslichgrau, wird dann hellgrau und allmählich durch Sauerstoffaufnahme dunkelgrau; beim Eindampfen mit Zucker wird es grünlichgrau.

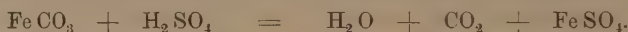
Ein graubraunes, also stark oxydirtes Präparat ist unter allen Umständen zu verwerfen.

**Eigenschaften.** Das zuckerhaltige Ferrokarbonat bildet ein grünlichgraues mittelfeines Pulver, süß und schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Th. soll es 9,5 bis 10 Th. Eisen enthalten. In Salzsäure löst es sich unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit auf, welche neben Zucker Eisenchlorür und mehr oder weniger Eisenchlorid enthält.

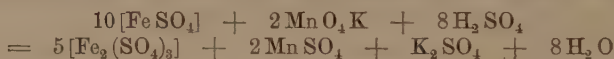
Diese salzsaure Lösung giebt nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl mit Kaliumferrocyanidlösung als auch mit Kaliumferricyanidlösung blaue Niederschläge, ein Beweis dafür, dass die Lösung Eisenoxysalz und Eisenoxydulsalz enthält.

**Prüfung.** Man übergiesse 0,2 g des Präparates mit 1–2 cem Wasser, füge 4–5 Tropfen Salzsäure hinzu und fülle nach erfolgter Auflösung bis zu 10 cem mit Wasser auf. Diese Lösung darf durch Baryumnitratlösung kaum getrübt werden. Eine zu starke Trübung (von Baryumsulfat) würde einen zu hohen Gehalt an Natriumsulfat anzeigen und auf mangelhaftes Auswaschen schliessen lassen. Die Warnung, nicht zu viel Salzsäure zuzufügen, ist zu beachten, weil aus Baryumnitratlösung schon durch konc. Salzsäure allein Baryumnitrat unlöslich abgeschieden wird.

**Bestimmung des Eisengehaltes.** Man bringe in ein langhalsiges Kölbchen 1 g zuckerhaltiges Ferrokarbonat, übergiesse es mit 10 cem verdünnter Schwefelsäure und unterstütze die Auflösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Um zu vermeiden, dass durch die eintretende Gasentwicklung Theile der Flüssigkeit herausgespritzt werden, pflegt man das Kölbchen schräg (in einem Winkel von 30–35°) zu stellen. Die Lösung enthält nun neben einem Ueberschuss freier Schwefelsäure Ferrosulfat.



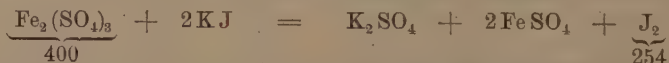
Zu der erkalteten Lösung lässt man so lange Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) hinzufliessen, bis eine wenige Sekunden beständige Röthung<sup>1)</sup> sich zeigt. Nachdem wieder Entfärbung erfolgt ist, giesst man die Flüssigkeit, welche jetzt Ferrisulfat enthält:



in ein 100–150 cem fassendes Glas mit sehr gut eingeriebenem Glasstopfen, spült das Kölbchen gut nach, fügt zu dem Inhalt der Flasche 1 g Kaliumjodid, setzt den Stopfen auf, schüttelt um und stellt 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur zur Seite. Nach dieser Zeit lüftet man den Stopfen, spült diesen, sowie den Flaschenhals gut ab und titrirt das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung, von welcher 17–17,8 cem verbraucht werden sollen.

Der Vorgang ist folgender: Durch das Auflösen in verdünnter Schwefelsäure wird das Ferrokarbonat in Ferrosulfat verwandelt und dieses durch das Kaliumpermanganat in Ferrisulfat übergeführt. Von dem Kaliumpermanganat ist ein kleiner Ueberschuss hinzuzufügen, der indess durch den vorhandenen Zucker wieder reducirt wird.

Ferrisulfat und Kaliumjodid wirken in folgender Weise auf einander ein:



d. h. für 254 Th. Jod, welche in Freiheit gesetzt werden, müssen vorher 400 Th. Ferrisulfat vorhanden gewesen sein. In diesen 400 Th. Ferrisulfat stecken 112 Th. (2 Fe = 2 × 56) metallisches Eisen. Daher zeigen 127 Th. Jod bei dieser Titrirung = 56 Th. metallisches Eisen an oder 0,0127 g Jod (d. h. die durch 1 cem Natriumthiosulfatlösung zu bindende Menge) = 0,0056 g metallisches Eisen.

Daher entsprechen den 17–17,8 cem  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfat:

$$17 \times 0,0056 = 0,0952 \text{ g Fe} \\ 17,8 \times 0,0056 = 0,09968 \text{ g Fe.}$$

<sup>1)</sup> Bei dem Zusetzen des Kaliumjodides muss die Flüssigkeit wieder farblos sein.

Da diese Mengen Fe in 1 g des Präparates enthalten sind, so ergibt sich daraus ein geforderter Gehalt von 9,52—9,968 Proc. Fe.

**Aufbewahrung.** Zuckerhaltiges Ferrokarbonat muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Einwirkung von Sonnenlicht ist nicht nur nicht schädlich, sondern eher nützlich. Braun gewordene Präparate, welche auch mit Salzsäure nur wenig aufbrausen, sind zu verwerfen.

**Anwendung.** Als mildes, nicht unangenehm schmeckendes Eisenpräparat in Pulvern und Pastillen. Es wird namentlich von solchen Aerzten verordnet, welche von der leichteren Resorption der Eisenoxydulsalze überzeugt sind.

## Ferrum citricum oxydatum.

Ferricitrat. Citronensaures Eisenoxyd. Eisencitrat. Citrate de fer. Citrate ferrique. Citrate of iron.

25 Theile Eisenchloridlösung werden mit 100 Theilen Wasser gemischt und in ein Gemenge von 25 Theilen Ammoniakflüssigkeit und 75 Theilen Wasser eingegossen. Ein kleiner Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit muss vorhanden sein.

Der hierauf erhaltene Niederschlag wird zunächst durch vorsichtiges Abgiessen, dann auf einem Filter so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen des mit Salpetersäure angesäuerten Filtrates durch Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt werden. Der ausgewaschene und gut abgetropfte Niederschlag wird in eine Lösung von 9 Theilen Citronensäure in 35 Theilen Wasser eingetragen und bei gewöhnlicher oder einer 50° nicht übersteigenden Wärme bis zur nahezu vollständigen Lösung stehen gelassen.

Die auf diese Weise erzielte Lösung wird filtrirt, das Filtrat bei einer 50° nicht übersteigenden Wärme bis zu Sirupsdicke eingedampft und bei derselben Wärme, auf Glasplatten ausgestrichen, getrocknet.

Dünne, durchscheinende Blättchen von rubinrother Farbe, schwachem Eisengeschmacke, beim Erhitzen unter Entwicklung eines eigenartigen Geruches und Hinterlassung von Eisenoxyd verkohlend, in 100 Theilen 19 bis 20 Theile Eisen enthaltend. Ferricitrat ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser nur langsam, aber vollständig löslich; die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier.

Die wässrige Lösung (1=10) wird durch Ammoniakflüssigkeit nicht gefällt; mit Kaliumferrocyanidlösung giebt sie zunächst eine tiefblaue Färbung, welche auf Zusatz von Salzsäure sich in einen tiefblauen Niederschlag verwandelt; mit überschüssiger Kalilauge entsteht ein gelbrother Niederschlag, sowie ein Filtrat, welches nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Calciumchloridlösung in der Siedehitze



allmählich eine weisse, krystallinische Abscheidung liefert. Eine Lösung von Ferricitrat in Wasser (1 = 10) werde durch Silbernitratlösung, nach Zusatz von Salpetersäure, nur opalisirend getrübt, und gebe mit Kaliumferricyanidlösung keine Veränderung oder nur eine blaugrüne Färbung, liefere ferner nach Ausfällung des Eisens mit überschüssiger Kalilauge ein Filtrat, welches nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure bei längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung nicht bilde. — Ferricitrat gebe beim Glühen einen Rückstand, welcher feuchtes rothes Lackmuspapier nicht bläut. — 0,5 g Ferricitrat werden in 2 cem Salzsäure und 15 cem Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 18 cem der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

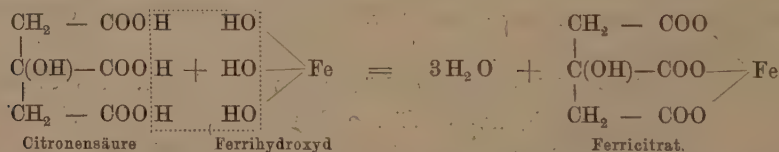
Vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Das Ferricitrat wurde etwa 1840 in Frankreich als mildes Eisenpräparat eingeführt, später in Pharm. Germ. I. aufgenommen, aus Pharm. Germ. II. weggelassen. Das Arzneibuch hat es wiederum aufgenommen.

**Theoretisches.** Die Bereitung des Ferricitrates nach der Vorschrift des Arzneibuches beruht darauf, dass aus einer verdünnten Auflösung von Ferrichlorid durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur normales Ferrihydroxyd  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gefällt wird:



Das erhaltene Ferrihydroxyd wird unverzüglich ausgewaschen und noch feucht mit einer concentrirten Citronensäurelösung zusammengebracht, in welcher es sich unter Bildung von Ferricitrat auflöst:



Nur das normale Ferrihydroxyd löst sich ziemlich leicht in Citronensäure; man hat daher alle Bedingungen auszuschliessen, welche die Bildung von wasserärmeren Eisenhydroxyden veranlassen können. Man hat also zu vermeiden: Fällung in concentrirten Lösungen, Auffallen von Sonnenlicht auf den Niederschlag, lange Dauer des Auswaschens, warmes Wasser beim Auswaschen, Erhitzen des Ferrihydroxydes mit der Citronensäurelösung über eine bestimmte Temperatur hinaus (s. unter Darstellung).

**Darstellung.** Der eingehenden Vorschrift des Arzneibuches ist nur wenig hinzuzufügen. Es ist wesentlich, dass man die wie vorgeschrieben verdünnte Eisenchloridlösung in die verdünnte Ammoniakflüssigkeit einträgt. Das umgekehrte Verfahren könnte zur Bildung von basischen Eisenchloriden Veranlassung geben. Um die Bildung der letzteren zu vermeiden, muss zu Ende der Fällung ein kleiner Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sein, d. h. die gut durchgerührte Flüssigkeit muss deutlich nach Ammoniak riechen. Zweckmässig ist es aus den oben angeführten Gründen, wenn beide Fällungsflüssigkeiten möglichst niedrige Temperatur haben. Die vom Arzneibuche vorgeschriebene Verdünnung erscheint übrigens nicht hinreichend, es empfiehlt

sich, sowohl die Eisenchloridlösung als die Ammoniakflüssigkeit mit doppelt soviel Wasser zu verdünnen, als vorgeschrieben ist.

Den aus 25 Th. Eisenchloridlösung erhaltenen Niederschlag von Eisenhydroxyd wäscht man, vor Licht geschützt, durch Dekanthiren und Abnehmen der überstehenden Flüssigkeit mit Hülfe eines Hebers täglich dreimal und zwar so lange mit kaltem, destillirtem Wasser aus, bis etwa 30 ccm des Waschwassers, mit wenigen Tropfen Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitratlösung höchstens opalisirend getrübt werden, also der Niederschlag nur noch Spuren von Ammoniumchlorid enthält. Man sammelt nun den Niederschlag am besten auf einem dichten, genässten und dann gewogenen Leinentuche, lässt ihn abtropfen und presst ihn in demselben vorsichtig so weit aus, dass sein Gewicht etwa 12,5 Theile beträgt. Die noch feuchte Masse trägt man alsdann sofort in eine Flasche ein, welche eine Lösung von 9 Th. Citronensäure in 35 Th. Wasser enthält und lässt an einem vor Licht geschützten Orte unter häufigem Umschütteln so lange stehen, bis möglichst vollständige Lösung eingetreten ist. Ist es nöthig, die Mischung zum Zwecke der Auflösung zu erwärmen, so lasse man die Temperatur nicht über 50° hinausgehen. Sobald alles gelöst erscheint, filtrirt man. Das Filtrat wird bei sehr gelinder Wärme (45 bis 50°) bis zur Sirupsdicke eingedampft und bei ca. 30 bis 45°, auf wagerecht liegenden Glasplatten ausgestrichen, eingedunstet. Die Ausbeute beträgt unter Zugrundelegung der Verhältnisszahlen des Arzneibuches ungefähr 12 Theile.

**Eigenschaften.** Ferricitrat bildet dünne, durchscheinende Blättchen von rubinrother Farbe und schwachem Eisengeschmacke; beim Erhitzen verkohlt es unter Entwicklung eines eigenartigen Geruches und Hinterlassung von Eisenoxyd; in 100 Theilen sollen 19 bis 20 Theile Eisen enthalten sein. In siedendem Wasser ist es leicht, in kaltem Wasser nur langsam, aber vollständig löslich.

Das nach der Vorschrift des Arzneibuches bereitete Präparat hat die Zusammensetzung  $(C_6H_5O_7)_2Fe + 3H_2O$ . Die in demselben enthaltenen 3 Mol. Krystallwasser entweichen erst bei etwa 150° C. Trotzdem empfiehlt es sich, zur Erzielung eines in Wasser leicht löslichen Präparates beim Eindampfen und Trocknen die Temperatur von 50° nicht zu überschreiten, weil andernfalls sehr langsam lösliche bez. wenig lösliche Präparate erhalten werden.

Die wässrige Lösung des Ferricitrates ist gelb gefärbt; sie schmeckt schwach eisenartig und reagirt schwach sauer. In derselben erfolgt durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag von Schwefeleisen; Ammoniak bewirkt keine Fällung in Folge Bildung von löslichem Ferri-Ammoniumcitrat. Dagegen entsteht durch Aetzkali oder Aetznatron ein Niederschlag von Ferrihydroxyd, durch Natriumkarbonat jedoch ein Niederschlag erst beim Erhitzen.

**Prüfung.** Zur Anstellung der zahlreichen Prüfungen bereite man sich eine Auflösung von 6 g des Ferricitrates in 54 g Wasser.

10 ccm dieser Lösung geben ohne Zusatz von Salzsäure mit Kaliumferrocyanidlösung eine blaue Färbung, nach Zusatz von Salzsäure einen blauen Niederschlag von Berlinerblau, der in Salzsäure unlöslich ist. Es ergibt sich daraus, dass eine Eisenoxydverbindung vorliegt. — Andere 10 ccm derselben Lösung geben mit überschüssiger Kalilauge einen gelbrothen Niederschlag von Ferrihydroxyd. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben überschüssiger Kalilauge noch Kaliumcitrat. Säuert man dies Filtrat mit Essigsäure schwach an und fügt Calciumchloridlösung hinzu, so entsteht in der Siedehitze eine weisse krystallinische Ausscheidung von Calciumcitrat, weil dieses in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. (Nachweis der Anwesenheit von Citronensäure.)

Die Prüfung auf Verunreinigungen ist wie folgt auszuführen:

10 ccm der oben erwähnten Lösung werden mit Salpetersäure deutlich angesäuert. Auf Zusatz von Silbernitratlösung darf nur eine opalisirende Trübung

entstehen. Deutliche weisse Trübung würde einen unerlaubt hohen Gehalt an Chloriden und damit mangelhaftes Auswaschen des Eisenhydroxydniederschlages anzeigen.

Weitere 10 ccm der obigen Lösung sollen mit Kaliumferricyanidlösung keine Veränderung oder höchstens eine blaugrüne Verfärbung, jedenfalls aber keinen blauen Niederschlag geben, anderenfalls wären mehr als Spuren von Eisenoxydulsalz zugegen.

Wird aus 10 ccm der Lösung das Eisen durch Kalilauge ausgefällt, so soll in dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrate nach längerem Stehen an einem kühlen Orte eine krystallinische Ausscheidung sich nicht bilden. Eine solche würde aus Kaliumbitartrat (Weinstein) bestehen und einen Gehalt des Präparates an Weinsäure anzeigen. Die Weinsäure kann durch Verwechslung oder durch absichtliche Unterschlebung in das Präparat hineingelangt sein.

Man glühe 0,5 g Ferricitrat in einem Porzellantiegel bis zum Verbrennen der Kohle. Der aus Eisenoxyduloxyd bestehende Rückstand darf nach dem Befeuchten mit Wasser rothes Lackmuspapier nicht bläuen, anderenfalls sind Karbonate der Alkalien (Natriumkarbonat) zugegen und es wäre zu vermuthen, dass die Fällung des Eisenchlorides mit Hilfe von Natriumkarbonatlösung erfolgte.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes werden 0,5 g Ferricitrat in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Die Mischung digerire man im geschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17–18 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Wie unter *Ferrum carbonicum saccharatum* S. 678 näher ausgeführt wurde, zeigt 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,0056 g Eisen an.

$$17 \times 0,0056 = 0,0952 \text{ g Fe,}$$

$$18 \times 0,0056 = 0,1008 \text{ g Fe.}$$

Da diese Mengen in 0,5 g Ferricitrat enthalten sein sollen, so ergibt sich für das Präparat ein Gehalt von 19,04 bis 20,16 Proc. metallischem Eisen.

**Aufbewahrung.** Ferricitrat wird in gut geschlossenen Gefässen vor Licht geschützt aufbewahrt, da durch Sonnenlicht ein Theil des Eisens auf Kosten der Citronensäure zu Eisenoxydul reducirt wird.

**Anwendung.** Ferricitrat gilt als mildes, die Verdauung nicht störendes Eisenpräparat.

## Ferrum lacticum.

**Ferrolaktat.** Milchsäures Eisenoxydul. *Ferrum lacticum oxydulatum. Lactas ferrosus.*  
*Lactate de fer. Lactate de protoxyde de fer. Lactate de fer. Lactate of iron.*

Grünlichweisse, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder ein krystallinisches Pulver von eigenthümlichem, aber nicht scharf ausgeprägtem Geruche. Ferrolaktat löst sich bei fortgesetztem Schütteln langsam in etwa 40 Th. kaltem Wasser, in 12 Th. siedendem Wasser, kaum in Weingeist.

Die grünlichgelbe, sauer reagirende, wässrige Lösung wird durch Kaliumferricyanidlösung sofort dunkelblau, durch Kaliumferrocyanidlösung hellblau gefällt. Beim Erhitzen verkohlt Ferrolaktat unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches.



Die wässerige Lösung (1 = 50) werde durch Bleiacetat, sowie, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoffwasser nur weisslich opalisirend getrübt. Ebenso verhalte sich die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung (1 = 50) auf Zusatz von Baryumnitrat- und Silbernitratlösung. 30 ccm derselben Lösung, nach Zusatz von 3 ccm verdünnter Schwefelsäure einige Minuten gekocht und darauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt, geben ein Filtrat, welches, nach Zusatz von alkalischer Kupfertartratlösung erhitzt, einen rothen Niederschlag nicht abscheiden darf.

Zerreibt man das Salz mit Schwefelsäure, so mache sich weder eine Gasentwicklung, noch bei längerem Stehen eine Braunfärbung bemerkbar. 100 Th. Ferrolaktat, mit Salpetersäure befeuchtet, sollen beim Glühen nicht weniger als 27 Th. Eisenoxyd hinterlassen, welches an heisses Wasser nichts abgeben und befeuchtetes rothes Lackmuspapier nicht bläuen darf.

**Geschichtliches.** Als Barreswill und Bernard im Verdauungssaft Milchsäure konstatiert hatten, glaubte man, das Eisen an Milchsäure gebunden assimilirbarer zu machen, und da man auch noch das Eisenoxydul für wirksamer und zuträglicher hielt als Eisenoxyd, so verband man das Eisenoxydul mit Milchsäure. Uebrigens wendete man in früherer Zeit schon ein *Serum lactis chalybeatum* an. Die Franzosen Louradour, Gélis, Conté und Béral führten (1838 und 1839) das Eisenlactat in die Therapie ein. Vorschriften zur Darstellung des Ferrolactats wurden von Béral, Neustadt, Roder, Lipowitz, Brunner, Wilms, Hager, Wöhler, Erlenmayer u. A. gegeben.

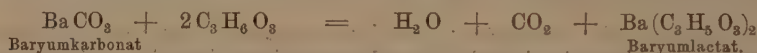
**Handelssorten.** Das Ferrolactat kommt in zwei Sorten in den Handel, die eine als ein grosskrystallinisches, gelb- oder graugrünlisches, an Ferrisalz armes (Deutsches), die andere billigere als ein feinkrystallinisches, gelblich- oder grünlichweisses, mehr pulveriges (Französisches) Salz.

**Darstellung.** Die Darstellung des Ferrolactates erfolgt nach zahlreichen Methoden, welche das mit einander gemeinsam haben, dass sie zunächst sämmtlich durch Gährung Milchsäure erzeugen lassen. In der so gebildeten Milchsäurelösung wird entweder direkt Eisenpulver aufgelöst oder man stellt aus der Milchsäure Calciumlaktat, Baryumlaktat oder Natriumlaktat dar und setzt diese mit Ferrosulfat oder Ferrochlorid um. — Ein schön weisses Präparat erhält man nach folgender Vorschrift:

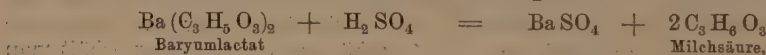
Es werden 600 Th. frische trübe Molken aus Kuhmilch, 50 Th. abgerahmte Milch, 25 Th. alter speckiger Kuhkäse mit 100 Th. lauwarmem Wasser zu einer emulsionsähnlichen Flüssigkeit angerieben und mit 200 Th. warmem Wasser, sowie 50 Th. Meliszucker zusammengemischt an einen Ort gestellt, dessen Temperatur 35° nicht überschreitet, aber auch nicht unter 20° herabsinkt. Nach Verlauf von 1½ Tagen reagirt die Flüssigkeit bereits sauer. Sie wird nun mit feingepulvertem Witherit (es werden dazu die weissesten Stücke ausgesucht) neutralisirt. Ein Ueberschuss dieses natürlichen Baryumkarbonats schadet nicht. Diese Abstumpfung der gebildeten Milchsäure geschieht alle Tage und jeden 3. Tag ein Zusatz von 50 Th. zerklopftem Hutzucker, bis im Ganzen 200 Th. Zucker verbraucht sind. Ist während der Gährung durch Verdampfen das Volumen der gährenden Flüssigkeit vermindert, so wird es durch Zumischen von lauwarmem Wasser ergänzt. Im Ganzen wird man 120—125 Th. Witherit verbrauchen. Man setzt zuletzt noch 3—4 Th. feingepulverten Witherit hinzu und digerirt unter bisweiligen Umrühren einen halben Tag. Endlich bringt man das Ganze mit dem Witheritüberschuss in einen Kolben (oder sonst in ein passendes, nur bis zu  $\frac{2}{3}$  anzufüllendes Gefäss), erhitzt zum Aufkochen und filtrirt nach dem Erkalten. Das bräunlich gefärbte Filtrat wird bis auf  $\frac{2}{3}$  Volumen abgedampft, noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure (bereitet aus roher arsenfreier Säure und durch Absetzenlassen von schwefelsaurem Blei

befreit) gefällt. Da die Quantität des verbrauchten Baryumkarbonats bekannt ist, so kann man annähernd die nöthige Menge der Schwefelsäure berechnen. Das Baryumkarbonat erfordert etwas über die Hälfte seines Gewichtes an concentrirter käuflicher Schwefelsäure. Die Fällung wird unter Umrühren soweit fortgeführt, bis eine kleine filtrirte Probe mit Baryumnitrat eine äusserst geringe Reaktion auf Schwefelsäure giebt. Nachdem dem Niederschlage ein Tag Zeit gelassen ist, sich abzusetzen, wird filtrirt und der Niederschlag mit warmem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat im Gewichte von circa 1300 Th. enthält, wenn 120—125 Th. Witherit verbraucht wurden, annähernd 108—110 Th. Milchsäure. Diese gewonnene dünne Lösung der Milchsäure wird in einen geräumigen Stehkolben gegeben, so dass dieser nur zu einem Drittel angefüllt ist, mit 4 Th. Rohrzucker und dann mit 40 Th. reinen Eisenfeilspänen, von denen der Staub sorgsam abgesiebt ist, portionsweise von 3 zu 3 Stunden versetzt. Bei 35—40° C. geht die Lösung des Eisens, die Bildung des Ferrolactats, unter bisweiligem Agitiren schnell von Statten und ist nach 30 Stunden beendet. Jetzt wird der Kolben in ein Sandbad gestellt und sein Inhalt bis zum gelinden Aufwallen erhitzt, darin einige Minuten unterhalten und nun die kochende Flüssigkeit schnell durch ein mit lockerem Fliesspapier bedecktes leinenes Kolatorium gegossen. Auf den Rückstand in dem Kolben gießt man 500 Th. kochendes Wasser, giebt auch den auf dem Kolatorium befindlichen Rückstand mit einem Löffel in den Kolben zurück, erhitzt zum zweiten Male bis zum Aufwallen und gießt kochend heiss durch dasselbe Kolatorium. Sollte dann noch ein bedeutender Rückstand bleiben, so müsste er nochmals mit 100—200 Th. kochendem Wasser gemischt und aufgeköcht werden. Die Kolatur wird an einen kalten Ort gestellt und, nach dem Erkalten, mit dem dritten Theil ihres Volumens Weingeist vermischt. Man rührt dann alle 3—4 Stunden um. Nach einem Tage findet man die Flüssigkeit in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Diesen bringt man in einen Deplacirtrichter, lässt die braungrüne Flüssigkeit von dem Krystallmehl ablaufen, verdrängt den Rest derselben mit 60procentigem Weingeist und bringt dann das Krystallmehl auf ein Kolatorium, in welchem man es unter der Presse allmählich, aber stark auspresst. Die Presskuchen sucht man möglichst ganz zu erhalten und trocknet sie schnell zwischen Fliesspapier im Trockenschrank. Die Austrocknung ist bei einer Temperatur von 35—40° C. in Zeit eines halben Tages erreicht. Hat sich an der Aussenfläche der Kuchen ein Anflug von bräunlichem Oxydsalz gebildet, so schabt man denselben ab. Die trocknen Kuchen liefern gepulvert ein schönes weisses Präparat. Ausbeute circa 160 Th.

Die bei der Bildung von Milchsäure sich abspielenden Vorgänge sind S. 118 mit genügender Ausführlichkeit behandelt worden. Die entstandene Milchsäure wird nach der vorstehend gegebenen Vorschrift als Baryumlactat erhalten:



Durch die Fällung mit Schwefelsäure wird unter Abscheidung von unlöslichem Baryumsulfat die Milchsäure wieder in Freiheit gesetzt:



welche das zugesetzte Eisenpulver zu Ferrolactat auflöst:

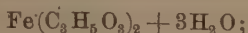


Der Zusatz von Rohrzucker zu der Milchsäurelösung beim Auflösen des Eisens hat den Zweck, die Oxydation des Ferrolactates zu Ferrilactat einigermaassen zu hindern; dieser Zweck wird auch durch Anwendung eines Ueberschusses von Eisen zu erreichen versucht. Das Auswaschen mit verdünntem Weingeist geschieht, um die Mutterlange aus dem Präparate zu entfernen.

**Eigenschaften.** Ferrolactat bildet ein weisses, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver mit einem geringen Stich in's Grünliche, oder grünliche oder grünlichweisse Krystallkrusten. In reinem Zustande ist es geruchlos, von süßlich-metallisch-herbem Geschmack. Das im Handel befindliche Präparat besitzt jedoch in der Regel noch den eigenthümlichen Geruch der Gährflüssigkeit in sehr geringem Grade. Es löst sich in etwa 40 Th. kaltem oder 12 Th. siedendem Wasser. Die wässrige Lösung ist grünlichgelb, reagirt sauer und färbt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff braun. In Weingeist ist Ferrolactat so gut wie unlöslich. Das trockne Ferrolactat ist kaum hygroskopisch

und oxydirt sich an der Luft nur langsam. Im feuchten Zustande dagegen geht es erheblich leichter in braunes basisches Ferrilaktat über. Aus der letzteren Verbindung bestehen die braunen Beläge an Stopfen und Hals der Standgefässe des Ferrolaktates.

Das Präparat des Arzneibuches hat die Zusammensetzung



es enthält 25 Proc. Eisenoxydul ( $\text{FeO}$ ). Das Molekulargewicht ist = 288.

**Prüfung.** Die Identität des Präparates ergibt sich aus dessen physikalischen Eigenschaften, ausserdem aus folgenden Reaktionen: Die sauer reagirende wässrige Lösung wird durch Kaliumferriacyanidlösung sofort dunkelblau gefällt, ein Zeichen, dass ein Eisenoxydulsalz vorliegt. Durch Kaliumferrocyanid soll nur eine hellblaue Fällung von ferrocyanwasserstoffsauerm Eisenoxydul ( $\text{FeCy}_6\text{Fe}_2$ ) entstehen, eine dunkelblaue Fällung würde einen erheblichen Gehalt an Eisenoxydsalz anzeigen. Um Fehlerquellen bei dieser letzteren Reaktion auszuschliessen, ist es nothwendig, die Auflösung des Ferrolaktates in ausgekochttem Wasser vorzunehmen, ferner schnell hintereinander zu operiren, damit nicht Oxydation der Lösung erfolge und endlich schnell zu beobachten, weil auch das ferrocyanwasserstoffsauere Eisenoxydul durch Oxydation rasch in Berliner Blau übergeht. Uebrigens wird man grade bei dieser Reaktion zweckmässig etwas Milde walten lassen.

Zur Prüfung auf Reinheit löse man 1,5 g Ferrolaktat in 75 ccm Wasser und verfähre wie folgt:

1) 10 ccm dieser Lösung sollen durch Zusatz von Bleiacetatlösung nur opalisirend getrübt werden. (Trübungen deuten auf Ferrosulfat, Ferrocitrat, Ferromalat, Ferrotartrat.) — Weitere 10 ccm dieser Lösung säure man mit 5 Tropfen Salzsäure an und füge 20 ccm Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Es darf nur eine sehr geringe weissliche Trübung von Schwefel (in Folge der Anwesenheit von kleinen Mengen Ferrisalz) entstehen; dunkle Färbung würde auf fremde Metalle, z. B. Kupfer, Blei hinweisen.

2) 10 ccm der vorher erwähnten Lösung (1 = 50) werden mit 5 Tropfen Salpetersäure angesäuert und mit Baryumnitrat- bezw. mit Silbernitratlösung versetzt. Es darf in beiden Fällen nur eine opalisirende Trübung entstehen, d. h. mehr als Spuren von Sulfaten und Chloriden dürfen nicht zugegen sein.

3) Zur Prüfung auf Kohlehydrate (Rohrzucker, Milhzucker, Traubenzucker, Dextrin etc.) werden 30 ccm der vorigen Lösung mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure einige (5) Minuten gekocht. Der halberkalteten Flüssigkeit setzt man Natronlauge im Ueberschusse hinzu; das Filtrat darf beim Erwärmen mit alkalischer Kupfertartratlösung aus dieser rothes Kupferoxydul nicht abscheiden. Das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hat den Zweck, etwa vorhandene, nicht reducirende Kohlehydrate (Rohrzucker, Dextrin) in reducirende zu spalten. Um Milhzucker und Traubenzucker mittels alkalischer Kupfertartratlösung nachzuweisen, wäre ein Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nicht nothwendig.

4) Zerreibt man etwa 0,1 g des Salzes mit 1 ccm konc. Schwefelsäure, so mache sich weder eine Gasentwicklung, noch bei längerem Stehen eine Bräunung bemerkbar. Eine Gasentwicklung würde bei Gegenwart von Karbonaten erfolgen, eine Bräunung auf Weinsäure, Zucker u. a. organische Stoffe hinweisen. Doch ist bei der Beobachtung das Ferrolaktat mit der Schwefelsäure anzureiben und namentlich die Schwefelsäure zu beobachten, weil das Ferrolaktat sich zunächst zu einer braunen, schmierigen Masse zusammenballt. Die Schwefelsäure darf sich nicht braun färben. Ferrolaktat, mit Salpetersäure befeuchtet, soll beim Glühen nicht weniger als 27 Proc. Eisenoxyd hinterlassen, welches befeuchtetes rothes Lackmuspapier nicht bläuen (Alkalikarbonate) und an Wasser nichts Lösliches abgeben darf. Man wird zweckmässig 1 g Ferrolaktat, mit 10 Tropfen Salpetersäure befeuchtet, im Porzellan- oder Platintigel glühen, nach dem Wägen die Prüfung mit Lackmuspapier anstellen, darauf den



Rückstand mit Wasser ausziehen und 1 Tropfen des Filtrates auf Glas abdunsten, wobei kein sichtbarer Rückstand hinterbleiben darf. Theoretisch entsprechen dem Ferrolaktat 27,7 Proc. Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Aufbewahrung.** In gut geschlossenen Gefässen hält sich das trockene Ferrolaktat ziemlich unverändert. Einwirkung von direktem Sonnenlicht befördert die Haltbarkeit. Man achte darauf, dass Stopfen und Hals von anhaftendem Ferrolaktat freigehalten werden, da die der feuchten Luft ausgesetzten Antheile sich leicht zu (braunem) basischem Ferrilaktat oxydiren.

**Anwendung.** Als milde wirkendes, den Magen nicht belästigendes, leicht resorbirbares Eisenpräparat in Gaben von 0,1—0,4 g mehrmals täglich in Pulvern, Pillen und Pastillen. Lösungen würden sich schnell verändern.

## Ferrum oxydatum saccharatum.

**Eisenzucker.** Ferrisaccharat. Ferridsaccharat. Ferrum oxydatum saccharatum solubile.  
Saccharate de fer. Sucrate de fer. Soluble Saccharate of iron.

30 Th. Eisenchloridlösung werden mit 150 Th. Wasser verdünnt; dann wird nach und nach unter Umrühren eine Lösung von 26 Th. Natriumkarbonat in 150 Th. Wasser mit der Vorsicht zugesetzt, dass bis gegen Ende der Fällung vor jedem neuen Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages abgewartet wird. Nachdem die Fällung vollendet, wird der Niederschlag durch wiederholte Zugabe von Wasser und Abgiessen der nach dem Absetzen klar überstehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende, mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend sich trübt; alsdann wird derselbe auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde ausgepresst. Hierauf vermischt man den Niederschlag in einer Porzellanschale mit 50 Th. mittelfein gepulvertem Zucker und bis zu 5 Th. Natronlauge. Die Mischung wird im Dampfbade bis zur völligen Klärung erwärmt, darauf unter Umrühren zur Trockne verdampft, zu mittelfeinem Pulver zerrieben und diesem so viel Zuckerpulver zugemischt, dass das Gewicht der Gesamtmenge 100 Th. beträgt.

Rothbraunes, süßes Pulver, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Th. mindestens 2,8 Th. Eisen enthaltend. 1 Th. Eisenzucker gebe mit 20 Th. heissem Wasser eine völlig klare, rothbraune, kaum alkalisch reagirende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird.

Die mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure erhitzte, dann wieder erkaltete, wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt werden.

1 g Eisenzucker werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, die Lösung nach dem Verschwinden der rothbraunen Farbe mit 20 ccm Wasser verdünnt und, nach Zusatz von 1 g Kaliumjodid, bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

**Geschichtliches.** Der Chemiker E. Fleischer in Dresden glaubte 1866 ein lösliches Eisenoxysaccharat dargestellt zu haben; sein Präparat wurde von der Firma Jordan & Timaeus in Zuckerkapseln gefüllt verkauft. Hager war bemüht, die Bereitungsweise dieses Präparates aufzufinden und beobachtete die Löslichkeit des frisch gefällten Eisenhydroxydes in Zuckerlösung bei Gegenwart von Ammoniak oder ätzenden Alkalien. 1867 gab Siebert-Göttingen eine complicirte Vorschrift zur Gewinnung eines löslichen Eisensaccharates; etwa um die nämliche Zeit veröffentlichten Koehler und Hornemann eine Vorschrift, welche später in die Pharm. Germ. II. aufgenommen wurde. Obgleich Hager wiederholt darauf hinwies, dass das sog. Eisenoxysaccharat Natriumoxyd als wesentlichen Bestandtheil enthalte, ja dass Eisenhydroxyd nur unter Vermittelung von ätzendem Alkali mit Zucker in Lösung gebracht werde, gab auch die Pharm. Germ. II. wiederum eine Darstellungsvorschrift, welche die möglichste Entfernung des Natriumhydroxydes aus dem Präparat bezweckte. Nachdem sich diese Vorschrift als unzumuthbar herausgestellt hatte, weil sich nach ihr ein lösliches Präparat nicht sicher erhalten liess, hat das Arzneibuch den Thatsachen dadurch Rechnung getragen, dass in der nunmehr gegebenen Vorschrift Natronhydrat als wesentlicher Bestandtheil des sog. Eisenzuckers anerkannt worden ist. Entscheidend für diese Einsicht war, dass E. Schmidt die Angaben Hager's bestätigt hatte, und dass sich inzwischen, besonders durch die Arbeiten E. Dieterich's über Eisenalbuminat, die Meinungen über die Zulässigkeit von Natronhydrat in Eisenpräparaten und die Zweckmässigkeit eines solchen Zusatzes geändert hatten.

**Darstellung.** Die Vorschrift des Arzneibuches liefert im Gegensatz zu denjenigen der Pharm. Germ. I. und Pharm. Germ. II. mit Sicherheit ein in Wasser lösliches Präparat, weil die wichtige Rolle des Natronhydrates als wesentlicher Bestandtheil berücksichtigt worden ist.

In einem etwa 2 Liter fassenden Gefässe werden 30 g Eisenchloridlösung mit 150 g kaltem, destillirtem Wasser verdünnt, dann wird nach und nach eine heiss bereitete, filtrirte und wieder vollständig erhaltene Lösung von 26 g Natriumkarbonat in 150 g Wasser mit der Vorsicht hinzugesetzt, dass bis gegen Ende der Fällung vor jedem weiteren Zusatze die Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages abgewartet wird. Man hat wohl darauf zu achten, dass beide Lösungen vollständig kalt sind. Nachdem die Fällung vollendet ist, übergiesst man den Niederschlag mit etwa der 3–5fachen Menge kaltem destillirtem Wasser, zieht die klare Flüssigkeit nach etwa 2stündigem Absetzenlassen mit Hülfe eines Hebers klar ab und wiederholt dies so oft, bis das Ablaufende, mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, nach dem Filtriren und Versetzen mit etwas Salpetersäure, durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisirend sich trübt, bis also das Natriumchlorid bis auf Spuren entfernt ist. Als dann wird der Niederschlag auf einem angefeuchteten, dicht gewebten, leinenen Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen nur gelinde abgepresst. Man ziehe die Presse sehr langsam und vorsichtig an, weil sonst das Tuch leicht platzt. Hierauf mischt man den noch feuchten Niederschlag in einer Porzellanschale mit 50 Th. Zuckerpulver und zunächst mit 3 Th. Natronlauge. Man achte hierbei sorgfältig darauf, dass nicht etwa unzertheilte Klümpchen von Ferrihydroxyd in dem Gemische verbleiben, weil sich diese beim späteren Erhitzen und Eindampfen nur schwierig oder gar nicht auflösen, sondern zu kleinen festen Stückchen, aus Eisenoxyd bestehend, eintrocknen. Die Mischung wird nun im Dampfbade bis zur vollständigen Klärung erwärmt, nöthigenfalls noch etwas Natronlauge (0,5 Th., in maximo 2 Th.) zugesetzt, darauf unter Umrühren zur Trockene eingedampft, zu mittelfeinem Pulver zerrieben, diesem noch so viel trockenes Zuckerpulver zugemischt, dass das Gewicht der Gesamtmenge 100 Th. beträgt und das Ganze durch ein geeignetes Sieb geschlagen.

**Theoretisches.** Soweit die bei der Darstellung des Eisenzuckers sich abspielenden Vorgänge überhaupt erklärbar sind, ist ihre Erklärung sehr einfach.

Giesst man in eine Eisenchloridlösung Natriumkarbonatlösung in kleinen Antheilen ein, so beobachtet man folgendes: Zunächst entsteht ein rehfarbener Niederschlag, ohne dass Kohlensäureentwicklung erfolgt. Daraus ist zu schliessen, dass zunächst Ferrikarbonat gefällt wird:



Beim Umrühren entweicht Kohlensäureanhydrid, indem durch Einwirkung des Wassers das Ferrikarbonat in Ferrihydroxyd und Kohlensäure gespalten wird.



Das Ferrihydroxyd löst sich zu Beginn der Fällung zunächst in dem noch vorhandenen Ferrichlorid unter Bildung von basischem Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) wieder auf, wobei die Flüssigkeit eine rothbraune Färbung annimmt. (*S. Liq. ferri oxychlorati.*) — Sind etwa  $\frac{3}{4}$  der zuzusetzenden Natriumkarbonatlösung verbraucht, so tritt eine Wiederauflösung des Niederschlages nicht mehr ein, vielmehr fällt alles Eisen als Ferrihydroxyd im Sinne der angegebenen Gleichungen aus. Soweit ist die Erklärung möglich und einfach.

Mischt man das ausgewaschene Ferrihydroxyd unter Erwärmen mit Zucker, so bleibt es unverändert, fügt man zugleich aber ätzende Alkalien (Natronlauge) hinzu, so geht es in Lösung, und man erhält auch nach dem Eindampfen ein in Wasser lösliches Produkt.

Wir müssen daraus schliessen, dass Eisenhydroxyd, Zucker und Natronhydrat sich chemisch vereinigt haben. In welcher Weise dies geschieht, entzieht sich bis jetzt unserer Kenntniss. Hager nimmt an, dass sich ein Natriumferrisaccharat bildet; E. Schmidt hält es für „ein schwach natriumbaltiges Additionsprodukt von x Mol. Eisenhydroxyd und y Mol. Rohrzucker:  $x\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + y\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , welches ausser mechanisch beigemengtem Natriumkarbonat oder Aetznatron vielleicht auch eine kleine Menge chemisch gebundenen Natrons (höchstens 1,5 Th.  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 100 Th.  $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ) enthält. Dieses chemisch gebundene Natronhydrat scheint nach E. Schmidt für die Auflösung des Eisensaccharates in Wasser erforderlich zu sein.

Wir können daher dahin resumiren, dass Sicheres über die innere chemische Zusammensetzung des Eisenzuckers nicht bekannt ist, dass aber das Natronhydrat die schon erwähnte wichtige Rolle spielt.

**Eigenschaften.** Eisenzucker bildet ein rothbraunes, süsses, schwach nach Eisen schmeckendes Pulver, welches sich in 20 Th. Wasser klar auflöst. Die wässrige Lösung zeigt ein anderes Verhalten, als es sonst für Lösungen von Eisenoxydverbindungen bekannt ist: Phosphorsäure, Kohlensäure, Arsensäure, Bernsteinsäure, benzoësaure Alkalisalze erzeugen in ihr keine Fällung, durch Ferrocyankalium entsteht kein blauer Niederschlag, durch Rhodankalium keine rothe Färbung, durch Gerbsäurelösung keine blauschwarze Fällung. Dagegen fällt Schwefelammonium alles Eisen als Schwefeleisen.

Auf Zusatz sehr vieler Neutralsalze (z. B.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KJ}$ , Sulfate, Nitrate u. a. m.) zur Lösung, wird aus derselben beim Erwärmen sofort, bei gewöhnlicher Temperatur allmählich unlösliches Eisensaccharat abgeschieden.

Auf Zusatz von Säuren zur Lösung des Eisensaccharates erfolgt zunächst Abscheidung von unlöslichem Eisensaccharat, bei weiterem Zusatz von Säure werden unter Zerlegung des Eisensaccharates die betreffenden Salze des Eisens gebildet.

**Prüfung.** Eisenzucker gebe mit 20 Th. heissem Wasser eine völlig klare, kaum alkalisch reagirende Lösung, welche durch Kaliumferrocyanidlösung allein nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird. Die Forderung der klaren Löslichkeit ist begreiflich und — unter Zugrundelegung der Darstellungsvorschrift — auch



erfüllbar. Weniger exakt ist die Angabe, dass die 5procentige Lösung des Eisenzuckers kaum alkalisch reagiren solle. Man benutze zur Feststellung der Reaktion rothes Lackmuspostpapier (von E. Dieterich), befeuchte dasselbe mit einigen Tropfen der Lösung und spritze die befeuchtete Stelle nach wenigen Augenblicken mit Wasser ab. Unter diesen Umständen wird man stets eine schwache, aber deutliche Bläuung beobachten können. Das beschriebene Verhalten der Eisenzuckerlösung gegen Kaliumferrocyanid hat eine doppelte Ursache. Da die Eisenzuckerlösung schwach alkalisch ist, so ist es ohne Weiteres begreiflich, dass in der wässerigen Lösung eine Bildung von Berliner Blau nicht stattfinden kann. Fügt man jedoch zu der mit Kaliumferrocyanid versetzten Lösung Salzsäure, so wird das im Eisenzucker enthaltene Ferrihydroxyd in Eisenchlorid umgewandelt, so dass nunmehr in der salzsauren Lösung ein Niederschlag von Berliner Blau entsteht. Da jedoch eine gewisse, wenn auch geringe Zeit bis zur völligen Umwandlung in Eisenchlorid verstreicht, so tritt während dieser Zwischenzeit eine schmutzig grüne Färbung auf.

Man erhitzt 10 ccm der 5procentigen Lösung mit 1 ccm Salpetersäure. Nach dem Erkalten darf durch Silbernitratlösung nur eine opalisirende Trübung erzeugt werden. Ein geringer Chlorgehalt ist daher zulässig.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes bringt man 1 g Eisenzucker in eine Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstopfen, fügt 5 ccm Salzsäure hinzu und verdünnt nach erfolgter Auflösung mit 20 ccm Wasser. Hierauf setzt man 1,0 g Kaliumjodid hinzu und lässt das verschlossene Gefäss eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dieser Zeit sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. (Vergl. hierüber S. 678.) Da 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,0056 g metall. Eisen anzeigt, so entspricht den verbrauchten Mengen

$$\begin{array}{l} 5 \times 0,0056 = 0,028 \text{ g} \\ 5,3 \times 0,0056 = 0,02968 \text{ -} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5 \\ 5,3 \end{array}} \right\} \text{metall. Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1 g Eisenzucker enthalten sein sollen, so ergiebt sich daraus ein Gehalt von 2,8 bis 2,968 Proc. metall. Eisen.

**Aufbewahrung.** Kohlensäure und Einwirkung von direktem Licht wirken zersetzend bez. reducirend auf das Präparat, deshalb empfiehlt es sich, dasselbe in wohl verschlossenen Gefässen, vor direktem Sonnenlicht geschützt, aufzubewahren.

**Anwendung.** Der Eisenzucker ist ein mildes Eisenpräparat, welches nicht unangenehm schmeckt und die Zähne nicht angreift, auch den Magen nicht belästigt. Er steht in dem Ansehen, besonders leicht zur Resorption zu gelangen, was allerdings nicht bewiesen erscheint, um so mehr, als unter dem Einflusse des sauren Magensaftes jedenfalls eine Veränderung des Präparates erfolgt. Dagegen hat er zweifellos den Vorzug, dass er mit alkalischen Nahrungs- oder Genussmitteln vermischet werden kann, ohne Zersetzung zu erfahren.

Man giebt den Eisenzucker zu 0,3—0,5—1,0 g drei- bis viermal täglich in Pulvern, Pillen und Pastillen.

## Ferrum pulveratum.

**Gepulvertes Eisen. Eisenpulver. Limatura Martis praeparata. Pulvis Ferri alcoholisatus.**  
**For porphyrisé ou pulverisé. Pure iron filings. Powdered iron.**

Feines, schweres, etwas metallisch glänzendes, graues Pulver, in 100 Th. mindestens 98 Th. Eisen enthaltend, welches vom Magnete angezogen und durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure unter

Entwicklung von Wasserstoff gelöst wird. Diese Lösung giebt auch bei grosser Verdünnung durch Kaliumferricyanidlösung einen tiefblauen Niederschlag.

1 g gepulvertes Eisen muss sich in einer Mischung von 15 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand leicht auflösen; das hierbei entweichende Gas darf einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen innerhalb 5 Sekunden nicht mehr als bräunlich färben.

Ein Theil der sauren Lösung darf nach Ueberschichtung mit Schwefelwasserstoffwasser an der Berührungsfläche eine dunkle Zone nicht zeigen, ein anderer Theil derselben Lösung, nach Oxydation des Eisens durch Salpetersäure und Ausfällen des Oxyds durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit, im Filtrate nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Die Lösung des in Salzsäure unlöslichen Theiles des Eisens in Salpetersäure darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser dunkel, noch durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit blau gefärbt werden.

Ein Gemisch aus 0,2 g gepulvertem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat werde in einem geräumigen Probirrohre mit 2 ccm Salzsäure übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 ccm des Filtrats mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine braune Färbung nicht eintreten.

1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur schwachen bleibenden Röthung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben, und die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

**Handelswaare.** Eisenpulver wird in Tyrol fabrikmässig dargestellt. Möglichst reines Eisen wird zunächst mit grossen Feilen, welche durch Wasserkraft bewegt werden, bearbeitet, und die erhaltene „Eisenfeile“ durch Stossen in Stahlmörsern noch weiter zerkleinert. Das so erzielte Eisenpulver wird durch Luftgebläse sortirt, wobei die feinsten Theilchen am weitesten weggetragen werden, während die gröberen Theile näher liegen bleiben. Die letzteren gelangen in den Stahlmörser zurück und werden nach wiederholter Zerkleinerung wiederum durch den Luftstrom sortirt.

Damit das zu erzeugende Eisenpulver den Anforderungen des Arzneibuches (98 Proc. metall. Eisen) entspricht, ist es natürlich nothwendig, dass eine genügend reine Eisensorte zur Pulverung benutzt wird. Gusseisen, welches bekanntlich das am wenigsten reine Eisen ist, liefert kein den Vorschriften des Arzneibuches entsprechendes Eisenpulver. Das aus Gusseisen erzeugte Eisenpulver ist übrigens auch dunkelgrau bis schwarzgrau. Dagegen eignet sich als Ausgangsmaterial Stabeisen oder Stahldraht.

**Eigenschaften.** Das reine gepulverte Eisen bildet ein geruch- und geschmackloses, schweres, höchst feines, graues oder dunkelgraues Pulver, welches beim Druck mit dem Pistill eine grau metallisch glänzende Fläche bietet, und beim Auflösen in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung übelriechenden Wasserstoffgases bis auf einen unbedeutenden und leichten kohligen Rückstand löslich ist. Von Wasser wird es wegen anhaftender Luftbläschen nur unvollständig benetzt. Beim Glühen an der Luft verglimmt es zu rothem Eisenoxyd, welchem sich mit Essigsäure fremde Metalle entziehen lassen.

Das Eisenpulver besteht nicht aus chemisch reinem Eisen, es enthält grössere oder kleinere Mengen Kohlenstoff (Graphit), Schwefel, Arsen, Phosphor, Silicium, Sand, oft auch Mangan, Kupfer, Blei. Verfälschungen sind Graphit, Sand, Hammerschlag.

Das aus rohem Gusseisen hergestellte Eisenpulver hat eine schwarzgraue Farbe und ist mit Kohle, Schwefel, Arsen, Phosphor, Silicium und Mangan reichlich verunreinigt. Das Arzneibuch fordert ein von Zink, Kupfer und Blei völlig reines Eisenpulver. Schwefel und Arsen dürfen darin nur in sehr geringen Spuren enthalten sein. Demnach darf das aus rohem Gusseisen hergestellte Eisenpulver nicht in den Gebrauch gezogen werden, und ist ein dunkel- oder schwarzgraues Eisenpulver zurückzuweisen.

**Eisenfeilspähne** für den pharmaceutischen Gebrauch sind ein wichtiges Rohmaterial. Das Roh- oder Gusseisen enthält Silicium, Aluminium, Kupfer, Mangan, Arsen, Schwefel, Phosphor, Kohle, bisweilen auch Magnesium, Calcium, Chrom, Molybdän, Titan, Vanadin, je nach der Beschaffenheit der Erze, aus welchen es dargestellt ist. Es darf nie zur Darstellung pharmaceutischer Präparate benutzt werden. Ebenso wenig der Hammerschlag und die Eisenfeilspäne der Metallarbeiter. Diese enthalten gemeinlich Kupferfeilspäne und Messingstaub. Das beste reinste Eisen ist der von anhängendem Fette durch Abreiben gereinigte schwarze Draht, besonders der dünne, etwas weniger rein sind die Nägel. Die Feilspäne der Drahtarbeiter sind nur gelegentlich sehr rein. Das Eisen ist rein genug, wenn es sich in verdünnter Schwefelsäure völlig löst und die Lösung beim Uebersättigen mit Aetzammonflüssigkeit nach dem Absetzen keine blaue Flüssigkeit bildet. Ist man im Besitz sehr reiner Eisenfeilspäne, so muss man sie in gut verstopften Glasflaschen gegen das Rosten geschützt aufbewahren.

Verdünnte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, auch Essigsäure und viele andere Säuren lösen das Eisen unter Bildung der betreffenden Eisensalze und Entwicklung von Wasserstoffgas. Es bilden sich dabei, wenn nicht besondere Faktoren thätig sind, zunächst die Oxydulsalze. Daher giebt z. B. die Auflösung des Eisenpulvers in Salzsäure mit Ferricyankalium einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau. Ist das in Auflösung begriffene Eisen kohlenstoffhaltig, so entstehen neben Wasserstoff auch noch (übelriechende) Kohlenwasserstoffe, ausserdem treten Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Siliciumwasserstoff auf, wenn die betreffenden Elemente in dem aufzulösenden Eisen enthalten sind.

An trockener Luft ist das Eisenpulver beständig, an feuchter Luft bedeckt es sich oberflächlich mit Ferrihydroxyd: es roset.

**Prüfung.** Dieselbe erstreckt sich auf einen Gehalt an Schwefel, Arsen, fremden Metallen und die Bestimmung des Eisengehaltes.

1) Die Prüfung auf Schwefel erfolgt jetzt getrennt von derjenigen auf Arsen. Sie wird in der Weise ausgeführt, dass man das Eisenpulver in ein

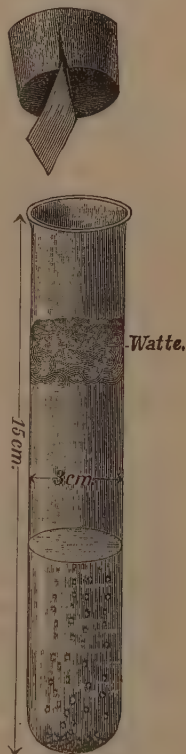


Fig. 176.



Probirglas von 3 cm Durchmesser und 15 cm Länge schüttet, die Salzsäure aufgiesst, einen losen Bausch Watte einführt und nun einen Kork lose aufsetzt welcher ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Stück Filtrirpapier enthält (Fig. 176). Man beobachte nicht länger als 5 Sekunden nach Aufsetzen des Korkes; auch sei man in der Beurtheilung dessen, was noch als „bräunlich“ aufzufassen ist, milde. — Eine entstehende Braunfärbung rührt von Bleisulfid  $PbS$  her und zeigt Schwefelgehalt des Eisens an. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand aus 1 g Eisen darf nicht mehr als 0,02 g betragen, da ein Mindestgehalt von 98 Proc. Eisen gefordert ist.

Die bei dem vorigen Versuche erhaltene Eisenchlorürlösung wird filtrirt, den Rückstand bewahre man zur Untersuchung nach 4) auf, das Filtrat wird zu nachstehenden weiteren Reaktionen benutzt:

2) Man überschichtet etwa 5 ccm des Filtrates mit einem gleichen Volumen Schwefelwasserstoffwasser: es darf an der Berührungsstelle keine dunkle Zone entstehen. (Blei oder Kupfer, welche spurenweise in vielen Eisensorten vorkommen.) Die Reaktion ist nur bei der Ueberschichtung hinreichend scharf (E. Biltz). Würde man beide Flüssigkeiten mischen, so würde die Lösung so stark salzsauer sein, dass Kupfer oder Blei in Spuren überhaupt nicht ausfallen würden.

3) 10 ccm der salzsauren Eisenchlorürlösung dampfe man mit 3 ccm Salpetersäure auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens ein, fülle mit Wasser auf und fälle nun die Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit. Das Filtrat sei farblos und werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Eine dunkle Färbung würde Kupfer oder Blei, welche als Oxyde in dem Eisen vertheilt sein können, eine weisse Trübung Zink anzeigen. Zur Erlangung unanfechtbarer Resultate ist es nothwendig, das Eisenchlorür vollständig in Eisenchlorid überzuführen, weil nur Eisenoxydverbindungen durch Ammoniak vollständig ausgefällt werden. Um namentlich Zink nicht zu übersehen, muss ein Ueberschuss von Ammoniak angewendet werden.

4) Der sub 1 erhaltene, in Salzsäure unlösliche Rückstand wird in Salpetersäure unter Erwärmen zu lösen versucht, die nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirte Lösung auf ein geringes Volumen eingengt, mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit nun in zwei Theile getheilt. Den einen Theil versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser. Eine dunkle Färbung würde Kupfer oder Blei und zwar diejenigen Mengen dieser Metalle anzeigen, welche in metallischem Zustande im Eisenpulver enthalten waren, daher mit Salzsäure nicht in Lösung gingen. Den anderen Theil der Lösung versetzt man mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit. Eine Blaufärbung würde auf einen Gehalt an Kupfer hinweisen. Träte eine Reaktion nur mit Schwefelwasserstoff, nicht aber mit Ammoniak ein, so würde auf Anwesenheit von Blei zu schliessen sein.

5) Zur Prüfung auf Arsen ist wie folgt zu verfahren: Man mischt 0,2 g gepulvertes Kaliumchlorat leicht mit 0,2 g Eisenpulver (nicht grössere Mengen!), bringt die Mischung in ein Probirglas von 2 cm lichter Weite und giesst, indem man das Glas von sich abwendet, 2 ccm Salzsäure hinzu. Es erfolgt sogleich eine mit Schäumen und Chlorentwicklung sowie Selbsterwärmung begleitete heftige Reaktion:  $2Fe + KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + Fe_2Cl_6$ . Die Flüssigkeit hat nunmehr das Aussehen einer concentrirten Ferrichloridlösung. Man erwärmt das Glas durch Einstellen in siedendes Wasser, bis der Flüssigkeit keine grünen Chlordämpfe mehr entweichen und filtrirt durch ein kleines, angeässtes Filterchen. Der Rückstand besteht im Wesentlichen aus Kohle und Kieselsäure. Man versetzt 1 ccm des Filtrates mit 3 ccm Zinnchlorürlösung. Das Ferrichlorid wird nun zu Ferrochlorid reducirt ( $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$ ), die vorher braungelbe Flüssigkeit ist jetzt schwach grünlich. Färbt sich die Lösung im Verlaufe einer Stunde braun oder setzt sie einen braunen Niederschlag ab, so sind mehr als Spuren von Arsen zugegen, das Eisenpulver ist alsdann zu therapeutischen Zwecken nicht geeignet.

6) Bestimmung des Eisengehaltes. Man bringe 1 g Eisenpulver in ein 100 ccm-Kölbchen mit Marke, übergiesse es mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure und unterstütze die Auflösung durch schwaches Erwärmen. Nach erfolgter Auflösung lasse man abkühlen, fülle die Lösung auf 100 ccm auf und filtrire sie durch ein trockenes Filter. 10 ccm des Filtrates bringe man nun in eine 100 bis 120 ccm fassende Glasflasche mit Glasstopfen, lasse Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zu schwacher bleibender Röthung zufließen und nehme den Ueberschuss des letzteren durch Zusatz einiger Tropfen Weingeist hinweg. Hierauf füge man 1 g Kaliumjodid hinzu, mische und lasse die Mischung eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dieser Zeit müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Wie unter *Ferrum carbonicum saccharatum* näher begründet wurde, zeigt 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,0056 g metallisches Eisen (Fe) an. S. Seite 678.

$$17,5 \times 0,0056 \text{ g} = 0,098 \text{ g metall. Eisen.}$$

Da diese Menge, wie sich aus der vorgenommenen Verdünnung ergibt, in 0,1 g Eisenpulver enthalten ist, so wird für das letztere ein Mindestgehalt von 98 Proc. metallischem Eisen gefordert.

**Aufbewahrung.** Das gepulverte Eisen bewahre man in trockenen Flaschen, welche man mit Korken dicht verschliesst. Es ist nöthig, es vor feuchter und ammoniakhaltiger Luft möglichst zu schützen, denn diese disponirt das Eisenpulver zum Rosten.

**Physiologisches über das Eisen.** Das Eisen ist in allen drei Naturreichen verbreitet. Im Mineralreiche ist es fast in allen Mineralien und in vielen (Eisenerzen) als wesentlicher oder begleitender Bestandtheil vorhanden. Es ist in natürlichen Wässern enthalten, ferner ein niemals fehlender Bestandtheil der Ackerkrume. Aus dem Erdboden bez. dem Wasser wird das Eisen von den Pflanzen aufgenommen. Eisen ist ein organogener Bestandtheil der Pflanzen. Es ist ein wesentlicher Bestandtheil des Chlorophylls, an welches bekanntlich der Assimilationsvorgang gebunden ist. Mit der vegetabilischen Nahrung und dem Wasser gelangt das Eisen in den thierischen Organismus. In diesem hat es unzweifelhaft eine ebenfalls sehr wichtige Funktion. Eisen ist in allen Organen und Sekreten des Thierorganismus enthalten, z. B. in Milch, Eiern, Haaren, Federn, Galle, Gallensteinen, Horn, Muskelfleisch, Knorpel, Knochen, Nerven, vor allem aber im Blute.

Im Blute bildet das Eisen, in der Form des Hämoglobins fast ausschliesslich den Inhalt der farbigen Blutkörperchen, deren Menge zu derjenigen des Eisens in einem konstanten Verhältnisse steht. Die Eisenmenge im Blute eines 70 kg schweren Mannes schätzt Gornup-Besanez auf 3,077 g.

Der Bestand des Organismus ist an das Vorhandensein einer gewissen Menge von Eisen geknüpft. Die im Verlaufe des Stoffwechselvorganges täglich ausgeschiedenen, wenn auch kleinen Mengen von Eisen, müssen dem Organismus wieder ersetzt werden. Dies geschieht auf dem Wege der Nahrungsaufnahme. Nach Boussingault genügen täglich 0,059—0,061 g Eisen, um den Bedarf des menschlichen Körpers an Eisen zu decken und diese Menge wird dem Organismus unter normalen Bedingungen mit der Nahrung zugeführt.

Bei gewissen krankhaften Zuständen des Körpers genügt das mit der Nahrung eingeführte Eisen nicht, um den Eisenbedarf zu decken; in solchen Fällen wird das Eisen als Medikament eingeführt.

Principiell ist zu beachten, dass nur ein verschwindend geringer Procentsatz des in der Form von Arzneien eingeführten Eisens zur Resorption gelangt, der Rest wird, und zwar hauptsächlich durch die Faeces als Schwefeleisen, in Spuren auch durch den Urin, wieder ausgeschieden. Abgesehen von den örtlichen Wirkungen, welche gewissen Eisenpräparaten eigen sind, ist die entfernte Wirkung des (resorbirten) Eisens eine tonisirende, d. h. es bessert sich die Zusammensetzung des Blutes, damit zugleich die Ernährung der einzelnen Organe, wodurch Hebung des Allgemeinbefindens eintritt.

Betreffs der Art der Resorption stellt man sich vor, dass die in den Magen gebrachten oder daselbst entstandenen löslichen Eisenverbindungen sich mit dort befindlichen Eiweissstoffen zu Albuminaten verbinden und dass diese zur Resorption gelangen.

Lösliche Ferrisalze sollen unlösliche Albuminate, lösliche Ferrosalze dagegen lös-

liche Albuminate liefern, indessen ist erwiesen, dass im Magen die Ferroalbuminate in Ferrialbuminate übergehen und dann erst zur Resorption gelangen, dass überhaupt das Eisen nur als Ferriverbindung in das Blut übergeführt wird.

Das metallische Eisen wird durch die Säuren des Magensaftes zunächst unter Wasserstoffentwicklung in Ferrosalze verwandelt und gelöst, die Ferrosalze müssen aber erst durch Sauerstoffaufnahme in Ferrisalze übergeführt werden, ehe sie zur Resorption fähig sind.

Durch die Einwirkung des pankreatischen Saftes und der Galle werden die in den Darm gelangenden Eisenverbindungen in Schwefeleisen, welches die Exkremente grün-schwarz färbt, übergeführt, nur ein kleiner Theil des Eisens tritt in die Blutbahn über. Wo und in welcher Form dies geschieht, entzieht sich bis jetzt der genaueren Kenntniss.

Früher bevorzugte man die Eisenoxydulverbindungen, weil man diese für leichter resorbirbar hielt. Nachdem man jedoch erkannt zu haben glaubte, dass sämtliche Eisenpräparate schliesslich doch in Form von Oxydverbindungen resorbirt werden, wobei sie den Magen noch dazu durch Sauerstoffentziehung schädigen, griff man auf die Oxydverbindungen zurück. Von diesen bevorzugt man neuerdings wieder solche, welche das Eisen in solcher Form enthalten, dass dasselbe mit den Eiweissverbindungen des Magens entweder gar keine oder wenigstens keine unlösliche Verbindung eingeht, z. B. *Liq. Ferri albuminati*, *Liquor Ferri peptonati* u. s. w. Ganz neuerdings stehen nun die Bluteisenpräparate in besonderem Ansehen.

Metallisches Eisen (als *Ferr. pulv.* oder *Ferr. reduct.*) gilt zur Zeit als eine wenig empfehlenswerthe Form, erstlich deswegen, weil das bei seiner Auflösung entstehende Wasserstoffgas Blähungen verursacht, ferner aber auch deswegen, weil zunächst Ferrosalze gebildet werden, welche Sauerstoff absorbiren und dadurch angeblich den Magen belästigen. Die letztere unerwünschte Wirkung kommt natürlich den Eisenoxydulsalzen an sich zu.

Sauer reagirende gelöste Eisenverbindungen, in die Mundhöhle eingeführt, wirken auflösend auf die Zahnschmelzsubstanz und gehen mit Bestandtheilen des Speichels unlösliche Verbindungen ein, welche sich in schwärzlicher Substanz auf den Zähnen ablagern. Nicht sauer reagirende Eisenlösungen bewirken diesen Uebelstand bei normal alkalisch reagirendem Speichel nicht.

Die **Anwendung** des Eisens ist in allen den Fällen angezeigt, in welchen der Eisengehalt des Blutes (die rothen Blutkörperchen) gemindert ist. Daher gelten Eisenpräparate als Heilmittel bei Bleichsucht, nach Säfte- und Blutverlust, anämischen Zuständen, Veitstanz, Körperschwäche, Gliederzittern, Migräne, Facialschmerz, Krämpfen, Hysterie, Schleimflüssen jeder Art, übermässigen Schweissen, ferner bei allen Krankheiten, zu deren Heilung eine kräftige Blutbereitung gefordert ist, wie bei Krebs, allen kachektischen Zuständen, Skropheln, Rhachitis etc. Contraindicirt ist der Eisengebrauch (ausgenommen in sehr geringen Gaben) bei allgemeiner Vollblütigkeit, entzündlichen, fieberhaften und gastrischen Leiden.

## Ferrum reductum.

**Reduzirtes Eisen.** *Ferrum Hydrogenio reductum s. redactum.* Fer réduit par l'hydrogène.  
Reduced iron.

Graues, glanzloses, in 100 Th. mindestens 90 Th. metallisches Eisen enthaltendes Pulver, welches vom Magnete angezogen wird und beim Erhitzen unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

1 g reducirtes Eisen muss sich in einer Mischung von 15 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure bis auf 0,01 g leicht auflösen. Das hierbei entweichende Gas sei fast geruchlos und verändere einen mit Bleiacetat-lösung benetzten Papierstreifen innerhalb 5 Sekunden nicht.



10 ccm Wasser, mit 2 g des Präparates geschüttelt, dürfen Lackmuspapier nicht verändern, und es darf das Filtrat beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Ein Gemisch aus 0,2 g reducirtem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat werde in einem geräumigen Probirrohre mit 2 ccm Salzsäure übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 ccm des Filtrats mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf innerhalb einer Stunde eine braune Färbung nicht eintreten.

1 g reducirtes Eisen werde mit 50 ccm Wasser und 5 g gepulvertem Quecksilberchlorid im Wasserbade unter häufigem Umschwenken so lange erwärmt, bis dasselbe gelöst ist, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 ccm aufgefüllt und filtrirt. 10 ccm des Filtrats werden zunächst mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Kaliumpermanganatlösung ( $5 = 1000$ ) bis zur bleibenden Röthung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben, und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

**Geschichtliches.** Das durch Wasserstoffgas reducirte Eisen wurde im Jahre 1840 von Quevenne und Miquelard als Arzneisubstanz empfohlen und von ersterem als Specialität, aber gewöhnlich sehr unrein in den Handel gebracht. Daher trug das Präparat auch den Namen *Fer de Quevenne*.

Das reducirte Eisen ist nicht, wie man aus dem Namen eigentlich schliessen sollte, reines metallisches Eisen, sondern ein Gemisch von metallischem Eisen mit Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Darstellung.** Diese ist nicht schwierig und besteht im Wesentlichen in der Darstellung eines reinen, trocknen Ferrimonohydrates  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{H}_2$  und in der Erhitzung desselben im reinen Wasserstoffstrome bei mindestens  $500^\circ \text{C}$ . bis zur Rothglut und im Erkaltenlassen des reducirten Eisens im Wasserstoffstrome.

Das Ferrihydroxyd (Ferrimonohydrat) wird durch Eingiessen einer warmen Ferrichloridlösung in einen Ueberschuss stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit, Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser und Trocknen desselben bei  $110$ – $120^\circ \text{C}$ . erlangt.

Die zweite Aufgabe zur Erlangung eines reinen reducirten Eisens ist die Erzeugung eines anhaltenden Stromes reinen und trocknen Wasserstoffgases. Dieses Gas, aus der Einwirkung verdünnter Englischer Schwefelsäure auf gewöhnliches Zinkmetall gewonnen, kann Schwefelwasserstoff (aus Schwefligsäure entstanden) und auch Arsenwasserstoff enthalten. Der erste dieser Stoffe erzeugt Schwefeleisen, der andere Arsen-eisen. Es wird die Reinigung des Wasserstoffgases erreicht, wenn man es zunächst durch eine Lösung von Bleiacetat in dünner Aetznatronlauge, dann durch eine Kupfersulfatlösung und endlich durch concentrirte Schwefelsäure leitet. Die Bleilösung beseitigt den Schwefelwasserstoff, die Kupferlösung das Arsenwasserstoffgas, die Schwefelsäure die Feuchtigkeit.

Ueber das in einem Rohre aus Glas, Porzellan oder Eisen in dünner Lage ausgebreitete trockene, zu Pulver zerriebene Ferrihydrat leitet man das Wasserstoffgas in der Kälte so lange, bis das ganze Rohr damit gefüllt ist. Alsdann erhitzt man das Rohr unter Durchleiten von Wasserstoff langsam bis zu dunkler Rothglut und erhält es in diesem Zustande und leitet dabei das Wasserstoffgas so lange hindurch, als dieses letztere als Wasserdampf oder mit Feuchtigkeit beladen ausströmt.

Ist die Ausströmungsöffnung verengt, so darf man nur eine kalte Glasscheibe in den Gasstrom bringen, um an dem Wasserbeschlage die noch unvollendete Reduktion zu erkennen.

Wird während der Reduktion die Temperatur des Eisenoxydes nicht bis zur dunklen Rothgluth gesteigert, so kann das Eisen pyrophorisch werden, d. h. es entzündet sich und verglimmt zu Eisenoxyd, wenn es selbst in völlig erkaltetem Zustande mit der Luft in Berührung kommt.

Wird andererseits die Temperatur über dunkle Rothgluth hinaus erhöht, so ist zwar die Bildung pyrophorischen Eisens ausgeschlossen, dafür aber die Gefahr vorhanden, dass man nicht ein zartes lockeres, sondern ein zusammengesintertes Präparat erzielt.

Diese Schwierigkeiten, ferner der Umstand, dass man zur Herstellung nur einigermaßen grösserer Mengen complicirter und ausgedehnter Apparate bedarf und schliesslich doch nur ein mangelhaftes Präparat erzielt, sind die Ursache dafür, dass zur Selbstdarstellung des reducirten Eisens für den gewöhnlichen Bedarf nicht zugerathen werden kann.

Dagegen empfiehlt es sich wohl, zur Erläuterung des Reduktionsvorganges oder zu Uebungszwecken kleine Mengen von reducirtem Eisen darzustellen. Für Experimente im kleinsten Maassstabe benutzt man als Reduktionsgefässe „Kugelhöhren aus schwer schmelzbarem Glase“; wer über einen Verbrennungsofen oder eine ähnliche Vorrichtung verfügt, kann schwer schmelzbare Glasröhren (sog. Verbrennungsröhren) benutzen.

**Vorgang.** Die Reduktion des Eisenoxydes durch Wasserstoff lässt sich durch nachfolgende einfache Gleichung veranschaulichen:



Wie indess schon erwähnt wurde, ist das sog. reducirte Eisen nicht reines metallisches Eisen, sondern eine Mischung von Eisenmetall mit Eisenoxyduloxyd. Es fragt sich nun, wie das zu erklären ist?

Wasserstoffgas wirkt noch bei 270 bis 280° auf Eisenoxyd nicht ein. Erst zwischen 280 bis 300° beginnt das Wasserstoffgas reducirend auf das Eisen einzuwirken und zwar wird das Eisenoxyd zunächst zu Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reducirt:



Das entstandene Eisenoxyduloxyd wird zwischen 400 und 500° allmählich, bei höheren Temperaturen schneller zu metallischem Eisen reducirt, aber dieses sintert alsdann auch leicht zusammen. Die Schwierigkeit liegt nun darin, die richtige Temperatur einzuhalten und deshalb zieht man es vor, ein lockeres Präparat mit einem geringen Gehalt an Eisenoxyduloxyd zu erzeugen, anstatt ein metallreicheres, aber dafür zusammengesintertes Produkt zu gewinnen. Früher begnügte man sich mit einem Gehalte von 75 Proc. Eisenmetall, aber schon die Pharm. Germ. II. setzte ihre Forderung auf 90 Proc. metall. Eisen herauf.

**Surrogate** des reducirten Eisens. Man hat versucht, an Stelle des durch Wasserstoff reducirten Eisens anders bereitete Präparate zu setzen:

a) An Stelle von Wasserstoff hat man in Frankreich Leuchtgas zum Reduciren benutzt. Das reducirte Eisen ist kohlenstoffhaltig und, wenn das Leuchtgas nicht sehr gut gereinigt wurde, enthält es auch Schwefeleisen.

b) Nach Zaengerle wird Ferrooxalat mit Kaliumferrocyanid und Kaliumkarbonat geschmolzen. Nach dem Erkalten wird das entstandene reducirte Eisen durch Auswaschen mit Wasser gereinigt. Es enthält viel Kohlenstoff. Da sich beim Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit Kaliumkarbonat Cyankalium bildet, so liegt hier einfach die Reduktion eines Metalloxydes durch Cyankalium vor.

c) An Stelle von b verwendet man auch das feinpulvrige Eisen, welches bei der Darstellung von Cyankalium durch Schmelzen von Ferrocyankalium als Nebenprodukt erhalten wird.

d) Elektrolytisch dargestelltes Eisen. Eisen, welches aus ammoniaksalzhaltigen Lösungen elektrolytisch abgeschieden wird, ist nicht rein, sondern enthält kleine Mengen von Stickstoff, in noch unbekannter Weise gebunden.

**Eigenschaften.** Das reducirte Eisen ist ein glanzloses graues Pulver, welches je nach dem Gehalt an Eisenoxyduloxyd mehr oder weniger dunkel, übrigens spezifisch leichter als das gepulverte Eisen ist. An der Luft erhitzt verglimmt es — und zwar wegen der feineren Vertheilung erheblich lebhafter als das gepulverte Eisen — zu Eisenoxyduloxyd. Vom Magnete wird es angezogen, weil sowohl das Eisenmetall als auch das Eisenoxyduloxyd (= Magnet-eisenstein) die Eigenschaft besitzt, magnetisch zu werden. In verdünnter Salzsäure löst es sich unter Entwicklung geruchlosen Wasserstoffgases zu einer fast farblosen oder schwach blaugrünlchen Flüssigkeit, welche Eisenchlorür nebst Spuren von Eisenchlorid enthält.

**Prüfung.** Es wird im Allgemeinen auf die nämlichen Verunreinigungen geprüft wie bei *Ferrum pulveratum*, doch sind die Anforderungen etwas strengere, ausserdem wird bei der Bestimmung des Eisengehaltes nicht das Gesamtmetall, sondern nur das als Metall vorhandene Eisen bestimmt.

1) Man löse 1 g reducirtes Eisen unter Erwärmen in einer Mischung von 15 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure in dem durch Fig. 176 S. 691 veranschaulichten Apparate. Erzeugt der entwickelte Wasserstoff, welcher fast geruchlos (frei von Schwefelwasserstoff und stinkenden Kohlenwasserstoffen) sein soll, innerhalb 5 Sekunden eine Braunfärbung des Bleipapieres, so enthält das reducirte Eisen unzulässige Mengen von Schwefeleisen. Man dehne die Beobachtung nicht über 5 Sekunden aus! Ein hinterbleibender Rückstand ist auf gewogenem Filter zu sammeln und nach genügendem Auswaschen zu trocknen und zu wägen. Sein Gewicht darf nicht mehr als 0,01 g betragen = 1 Proc.

2) 10 ccm Wasser, mit 2 g reducirtem Eisen geschüttelt, dürfen rothes Lackmuspapier nicht bläuen, andernfalls enthält das Präparat Alkalikarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Die Verunreinigung stammt wahrscheinlich daher, dass zur Darstellung des Eisenhydroxydes Natriumkarbonat benutzt und dieses nicht völlig ausgewaschen wurde. Hinterlässt der filtrirte Auszug beim Verdampfen einen wägbaren Rückstand (also mehr als 0,005 g), so kann derselbe aus Natriumkarbonat, wenn er neutral ist aber auch aus Neutralsalzen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. a.) bestehen.

3) Die Prüfung auf Arsen ist in der nämlichen Weise auszuführen wie bei *Ferrum pulveratum* angegeben.

4) Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen<sup>1)</sup>. Dieselbe beruht darauf, dass durch Quecksilberchlorid nach der Gleichung



nur das als Metall vorhandene Eisen, nicht aber die Oxyde des Eisens in Lösung gebracht werden. Man digerirt also in einem 100 ccm-Kölbchen mit Marke 1 g reducirtes Eisen mit 5 g Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser unter Luftabschluss (s. Band II. Reagentien unter Kaliumpermanganatlösung) und häufigem Umschwenken so lange auf dem Wasserbade, bis dasselbe gelöst ist, füllt nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auf und filtrirt durch ein trockenes Filter.

Man versetzt 10 ccm des Filtrates mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, oxydirt mit Kaliumpermanganat, fügt 1 g Kaliumjodid hinzu und bestimmt die

<sup>1)</sup> Die vom Arzneibuche ursprünglich vorgeschriebene Menge von rund 2,5 g Quecksilberchlorid (= 50 ccm der 5procentigen Lösung) war zur Auflösung des metallischen Eisens nach obiger Formel unzureichend.



Menge des ausgeschiedenen Jods. Vergl. bei *Ferrum carbonicum saccharatum* und bei *Ferrum pulveratum* S. 678 u. 693.

Da 1 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung = 0,0056 g metall. Eisen anzeigt, so entsprechen 16 ccm der Lösung

$$16 \times 0,0056 = 0,0896 \text{ g Fe.}$$

Da diese Menge der vorgenommenen Verdünnung wegen in 0,1 g des Präparates enthalten sein soll, so ergibt sich für das reducirte Eisen ein Mindestgehalt von 89,6, also rund 90 Proc. an metallischem Eisen.

**Aufbewahrung.** Da man mit der Möglichkeit zu rechnen hat, dass das reducirte Eisen rostet, so bewahre man es in gut geschlossenen Gefäßen, vor feuchter Luft geschützt.

**Anwendung.** Für das reducirte Eisen gilt das nämliche, was über *Ferrum pulveratum* gesagt wurde. Doch steht das reducirte Eisen wegen seiner feineren Vertheilung bei vielen Aerzten in dem Ansehen, leichter resorbirt zu werden wie das Eisenpulver.

## Ferrum sesquichloratum.

Eisenchlorid. Krystallisirtes Eisenchlorid. Ferrichlorid. Ferrum muriaticum oxydatum. Perchlorure de fer. Perchloride of iron.

1000 Th. Eisenchloridlösung werden auf dem Wasserbade auf 483 Th. eingedampft, und der Rückstand in einer bedeckten Schale an einen kühlen, trockenen Ort gestellt, bis er vollständig erstarrt ist.

Gelbe, krystallinische, trockene, an feuchter Luft bald zerfließende, in gelinder Wärme schmelzende Masse, welche in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist löslich ist.

Die Lösung von 1 Th. des Präparates in 1 Th. Wasser entspreche den Anforderungen an die Reinheit der Eisenchloridlösung.

**Geschichtliches.** Eisenchlorid wird häufig als Sublimat in den Kratern der Vulkane gefunden. Die Alchymisten bereiteten es durch Sublimation aus Eisenvitriol und Kochsalz. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert scheint es schon gekannt zu haben. Im 17. Jahrhundert stellte man es als concentrirte Flüssigkeit, *Oleum Martis*, dar.

**Chemie.** Eisenchlorid im festen Zustande ist in mehreren Formen bekannt.

a) Wasserfreies Eisenchlorid,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , wird gewonnen durch Erhitzen von Eisendraht in einem Strome von trockenem Chlorgas. Das entstandene Eisenchlorid verflüchtigt sich und setzt sich in den kälteren Theilen des Apparates in Form kantharidenglänzender Krystallblättchen ab. Dieselben sind sehr hygroskopisch und verflüchtigen sich schon bei wenigen Graden über dem Siedepunkte des Wassers.

b) Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man eine genau 60 Proc. wasserfreies Eisenchlorid enthaltende wässrige Lösung an einem kühlen, trockenen Orte sich selbst überlässt. Die Lösung erstarrt dann allmählich zu einer gelben Krystallmasse der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindung ist das Präparat des Arzneibuches.

c) Krystallisirtes wasserhaltiges Eisenchlorid,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ , wird erhalten, wenn man die oben erwähnte gelbe Krystallmasse über Schwefelsäure sich selbst überlässt. Die Krystallmasse wird alsdann zunächst wieder flüssig und bei weiterem Abdunsten von Wasser scheiden sich später aus der Lösung rothe warzenartige Krystallmassen der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$  (auch  $6\text{H}_2\text{O}$ ) aus. Es entsteht ausserdem direkt, wenn man eine Eisenchloridlösung über die vorher angegebene Konzentration von 60 Proc.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  hinaus an einem warmen Orte abdunsten lässt.

**Darstellung.** Dieselbe bietet, wenn man von der Eisenchloridlösung (*Liquor Ferri sesquichlorati*) des Arzneibuches ausgehen kann, keine Schwierigkeiten.

Man bringt 1000 Th. Eisenchloridlösung in eine tarirte Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade ein, bis der Rückstand noch 483 Th. beträgt. Alsdann stellt man die Schale nebst Inhalt unter Bedecken mit einer Glasglocke oder einer geeigneten Schüssel oder einem Topfe an einen kühlen trocknen Ort, worauf der Inhalt nach dem Erkalten innerhalb 1—2 Tagen meist ohne Weiteres erstarren wird. Befördern kann man das Erstarren, wenn man die auf etwa  $10-12^\circ$  erkaltete Masse mit einem Glasstabe bisweilen umrührt oder noch besser, wenn man einige Bruchstücke krystallisirtes Eisenchlorid von einer anderen Darstellung hineinbringt. Ist die Masse fest, so erhitzt man unter geschicktem Wenden über einer Weingeistflamme die Wandungen des Gefässes, und das Salz lässt sich leicht in Form eines Kuchens herausnehmen. In einem starken, aber kalten und trocknen Porzellanmörser zerstösst man es in Stücke und bringt diese sofort in trockne Gläser, welche mit Sorgfalt dicht zu verstopfen sind.

**Eigenschaften.** Das krystallisirte Eisenchlorid des Arzneibuches enthält 40 Proc. Krystallwasser und 60 Proc.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Es bildet gelbe, strahlig, drusig oder warzig krystallinische trockene Massen, die leicht in Wasser, Weingeist und Aether löslich, sehr hygroskopisch sind, an der Luft zerfliessen, durch Sonnenlicht zum Theil in Eisenchlorür verwandelt werden und zwischen  $35$  und  $40^\circ$  schmelzen. Die Lösungen reagieren sauer.

Wesentlich für die Brauchbarkeit des Präparates ist der Umstand, dass es sich in gleichen Theilen Wasser klar auflöst. Grössere Mengen Eisenoxychlorid, welche entstehen, wenn die Eisenchloridlösung bei zu hoher Temperatur und zu weit eingedampft wurde, hinterbleiben beim Auflösen in Aetherweingeist als unlöslicher Bodensatz.

Beim andauernden Erhitzen bes. Destilliren des Präparates entweichen anfangs Wasser und Chlorwasserstoff; alsdann sublimirt wasserfreies Eisenchlorid und im Rückstande hinterbleibt basisches Eisenchlorid (= Ferrioxychlorid).

Eine Lösung des Präparates, im Verhältniss von  $1 + 1$  dargestellt, entspreche in ihrer Reinheit der Eisenchloridlösung (s. *Liquor Ferri sesquichlorati*).

**Aufbewahrung.** Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften bewahre man das krystallisirte Eisenchlorid in gut verschlossenen Gefässen auf. Am zweckmässigsten sind nicht zu grosse Gefässe, welche man mit Korken verschliesst; die letzteren sind zweckmässig noch mit Paraffin zu dichten. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes wähle man einen kühlen Aufbewahrungsort und wegen der Lichtempfindlichkeit des Präparates bewahre man es vor Licht geschützt auf.

**Anwendung.** Man giebt das krystallisirte Eisenchlorid zu  $0,05-0,1-0,15$  g einige Male des Tages in Pillen in Verbindung mit Chinaalkaloidsalzen, Pepsin, bitteren und aromatischen Mitteln. Ein gutes Constituens ist Pulvis rad. Gentianae mit sehr wenig Altheewurzelpulver nebst etwas Glycerin oder Extrakten von Muskonsistenz. Im Uebrigen vergleiche man *Liq. Ferri sesquichlorati*.

## Ferrum sulfuricum.

**Ferrosulfat. Schwefelsaures Eisen. Schwefelsaures Eisenoxydul. Reiner Eisenvitriol.**  
**Vitriolum Martis purum. Sulphate ou Protosulphate de fer. Sulphate of iron.**

2 Th. Eisen werden mit einer Mischung aus 3 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser übergossen.

Die noch warme Lösung wird, sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, in 4 Th. Weingeist filtrirt, welchen man in kreisender Bewegung erhält. Das Krystallmehl wird sofort auf ein Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, dann ausgepresst und auf Filtrirpapier zum raschen Trocknen ausgebreitet.

Ein krystallinisches, an trockener Luft verwitterndes Pulver, welches sich in 1,8 Th. Wasser mit grünlichblauer Farbe löst. Selbst eine sehr verdünnte Lösung des Salzes giebt mit Kaliumferricyanidlösung einen tiefblauen und mit Baryumnitratlösung einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) sei klar, von grünlichblauer Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier.

Werden 2 g des Salzes in wässriger Lösung mit Salpetersäure oder Bromwasser oxydirt und dann mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit versetzt, so darf das farblose Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, auch beim Abdampfen und Glühen einen wägbaren Rückstand nicht geben.

**Geschichtliches.** Eisenvitriol hat man schon zu Moses Zeiten gekannt und zum Färben der Gewebe und zu Tinten verbraucht. Bis vor 200 Jahren kam nur der aus den Schwefelkiesen gewonnene Vitriol in den Handel. Die Vorschrift zur Darstellung des reinen Ferrosulfates ist unverändert der Pharm. Germ. II. entnommen.

**Darstellung.** Reines Ferrosulfat aus dem käuflichen Eisenvitriol etwa durch Umkrystallisiren darzustellen, ist aus dem Grunde nicht möglich, weil die den Eisenvitriol verunreinigenden Salze ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ) zum Theil isomorph mit dem Ferrosulfat sind, oder doch mit demselben aus Lösungen herauskrystallisiren. Man greift daher auf das Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure zurück.

Als Ausgangsmaterial wähle man Schmiedeeisen, am besten Eisendraht, welcher durch Abreiben mit Glaspapier vom Roste befreit ist, an dessen Stelle auch eiserne Nägel.

800 Th. destillirtes Wasser werden in einem Glaskolben in wirbelnde Bewegung gesetzt und dazu vorsichtig 300 Th. reine concentrirte Schwefelsäure gegeben. Dieser noch heissen Mischung setzt man nach und nach 200 Th. abgeriebenen Draht in kleinen Bündeln hinzu. Unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung erfolgt die Lösung des Eisens. Da der Wasserstoff Spuren von Arsen- und Schwefelwasserstoff enthält, so hüte man sich, davon einzuathmen, und nehme die Operation entweder in einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien vor, auch halte man Feuer oder Flammen fern. Der Kolben, in welchem die Lösung vorgenommen wird, darf von der verdünnten Säure nur zu  $\frac{1}{3}$  gefüllt sein. 200 Th. Eisen erfordern 360 Th. concentrirte Schwefelsäure



zur Lösung, das Arzneibuch schreibt aber nur 300 Th. Säure vor, um Eisen im Ueberschuss gegenwärtig zu halten, wodurch eine Ferrisalzbildung zurückgehalten wird. Nachdem alles Eisen eingetragen und nach geraumer Zeit ein Aufsteigen von Wasserstoffbläschen nicht mehr zu erkennen ist, wird die auf höchstens 25° C. erkaltete Eisenlösung in ein Filter gegeben, welches so aufgestellt ist, dass das Filtrat in 400—500 Th. Weingeist, welcher mittelst eines Spatels oder Stabes in einer rotirenden Bewegung erhalten wird, hineintropft.

Wäre die Säure völlig mit Eisen gesättigt und enthielte die Lösung nicht freie Schwefelsäure, so würde die Oxydation, die Bildung von Ferrisalz, sofort vor sich gehen, die aus dem Filter langsam abtropfenden Theile würden gelblich gefärbt sein, und das sich im Weingeist ausscheidende Ferrosulfat würde Ferrisalz enthalten. Die Vorschrift des Arzneibuches ist nun nicht ganz klar. Auf der einen Seite nämlich sind die Verhältnisse so gewählt, dass das Eisen der Schwefelsäure gegenüber im Ueberschusse ist. Auf der anderen Seite aber ist nicht gesagt, ob die Auflösung des Eisens oder die Absättigung der Schwefelsäure abgewartet werden soll. Ja es scheint sogar, als ob die Verfasser die Absicht hatten, die völlige Abstumpfung der Schwefelsäure zu vermeiden. Das vorhandene Wasser reicht nämlich nicht hin, um die Gesamtmenge des aus der vorhandenen Schwefelsäure und dem dazu nöthigen Eisen gebildeten Ferrosulfates in Lösung zu halten, es scheidet sich daher Ferrosulfat auf den Drahtstücken krystallinisch ab, und der Auflösungsvorgang wird dadurch unterbrochen. Arbeitet man also nach den Verhältnissen des Arzneibuches, so wird man schliesslich doch noch eine etwas freie Schwefelsäure enthaltende Ferrosulfatlösung erzielen.



Bei einer Wärme von 15 bis 30° C. scheidet sich aus dem Weingeist nur das normale Ferrosulfat mit 7 H<sub>2</sub>O aus. Ueber 30° C. bilden sich im Weingeist Anfangs Krystalle mit 5 und 6 Mol. H<sub>2</sub>O und dann folgen mit der Verdünnung Schritt haltend die Krystalle mit 7 H<sub>2</sub>O.

Das ausgeschiedene Krystallmehl sammelt man nicht in einem Filter, sondern in einem leinenen Kolatorium, wasche es hier mit verdünntem Weingeist genügend aus, um es von freier Säure zu befreien, und presse es zusammengelegt mittels der Presse sanft aus, um es dann zwischen einer nicht zu dünnen Lage Fliesspapier nochmals einer Pressung auszusetzen. Diese Operation ist nochmals mit einer frischen Schicht Fliesspapier zu wiederholen. Dann breite man das Salz auf Fliesspapier aus und mische es öfter durch, damit der letzte Weingeistrest zur Verdunstung gelange. Kann dies im direkten Sonnenlichte, im Sonnenscheine, geschehen, so findet schnellere Trocknung statt, und eine Ferrisulfatbildung (Oxydation) ist sicher ausgeschlossen. Ein langes Liegen in dem Sonnenscheine ist zu vermeiden, denn durch die Wärme tritt leicht Verwitterung der kleinen Krystalle ein.

Wegen der Möglichkeiten des Verwitterns und der Oxydation ist das Trocknen der Krystalle zu beschleunigen; das gut lufttrockene Salz aber ist sofort in trockene Gläser unterzubringen.

Die Vorgänge bei der Darstellung sind leicht zu interpretiren. Zunächst erzeugt man nach der oben angegebenen Gleichung eine concentrirte Lösung von Ferrosulfat. Durch das Hineinfiltriren in Weingeist wird das Ferrosulfat, welches in Weingeist unlöslich ist, einfach physikalisch niedergeschlagen. Der Zweck dieser Operation ist, das Ferrosulfat in kleinen Kryställchen zu erhalten, welche sich leicht auswaschen lassen, ferner die Operation des Krystallisirens und Trocknens abzukürzen. Das später folgende Nachwaschen mit Weingeist hat den Zweck, die noch anhaftende freie Schwefelsäure zu beseitigen.

Will man grosse Krystalle von Ferrosulfat erzielen, so muss man das Salz aus der heissen concentrirten wässerigen Lösung anschliessen lassen.

In der sauren Lösung schiessen die Vitriolkrystalle in bläulichgrünen, in der nicht angesäuerten in grünlichen Krystallen an, indem sie im letzteren Falle mehr oder weniger Ferrisalz enthalten.

**Eigenschaften.** Ferrosulfat, aus wässriger Lösung krystallisirt, bildet zusammenziehend schmeckende, durchsichtige, blass grünlichblaue, schiefe rhomboëdrische Krystalle (dem monoklinen System angehörend). Das officinelle Ferrosulfat bildet ein weisslich-blass-blaugrünliches Krystallmehl. Das Salz ist bei mittlerer Temperatur in 1,8 Th., bei 100° C. in 0,3 bis 0,5 Th. Wasser löslich, in Weingeist und Aether aber unlöslich. Die wässrige Lösung ist blass grünlich-blau, reagirt sehr schwach sauer und verwandelt sich unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft allmählich in eine Ferroferrisalzlösung, welche eine braungelbe Farbe hat und ein gelbes basisches schwefelsaures Salz (Ferroferrioxysulfat) absetzt. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle des Ferrosulfats allmählich, bei einer Temperatur von 30 bis 40° ziemlich schnell, zu einer fast weissen Masse. Sind die Krystalle feucht oder befinden sich dieselben in feuchter Luft, so werden sie braungelb unter Bildung von Ferroferrioxysulfat. Erhitzt, schmelzen die Krystalle, lassen bei 100°  $\frac{6}{17}$  ihres Krystallwassers abdunsten, verlieren aber erst zwischen 250 bis 300° C. das letzte  $\frac{1}{7}$  Krystallwasser, das sogenannte Konstitutionswasser.

Das aus seiner konc. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in schiefen rhombischen Säulen anschliessende Ferrosulfat enthält 45,32 Proc. oder 7 Mol. Krystallwasser und hat die Formel  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , Mol.-Gewicht = 278. Eine gleiche Zusammensetzung hat das durch gestörte Krystallisation gewonnene oder durch Weingeist aus der wässrigen Lösung gefällte Salz. Mitscherlich hat beobachtet, dass aus einer konc. Lösung bei 80° ein Salz in geraden rhombischen Säulen mit 4 Mol. Wasser anschiesst. Dieses Salz soll auch erhalten werden, wenn man Ferrosulfatkrystalle in Weingeist kocht. Beim Erhitzen verliert das Ferrosulfat Anfangs das Wasser, dann bildet sich unter Entweichen von Schwefligsäuregas Ferrioxysulfat, bei noch höherer Temperatur entweicht Schwefelsäure und zuletzt bleibt Eisenoxyd, das sogenannte *Colcothar Vitrioli*, *Caput mortuum*, Tottenkopf, zurück.

**Prüfung.** Obgleich das krystallisirte Ferrosulfat kaum zu verwechseln ist, so giebt das Arzneibuch doch nachfolgende Identitätsreaktionen: Selbst eine sehr verdünnte wässrige Lösung des Salzes z. B. 1:500 giebt mit Kaliumferri-cyanidlösung einen tiefblauen Niederschlag von Turnbull's Blau, mit Baryumnitratlösung einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat. Beide Niederschläge sind in Salzsäure unlöslich. Ihr Entstehen zeigt an, dass ein Oxydulsalz des Eisens bez. ein Sulfat vorliegt. Von Prüfungen auf Verunreinigungen sind die folgenden vorgeschrieben.

1) Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser frisch bereitete Lösung (1=20) sei klar, von grünlichblauer Farbe und fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier. Da der Schwerpunkt hier auf den letzten Satz zu legen ist, so sei nochmals betont, dass es eine Eigenthümlichkeit des Ferrosulfates ist, schwach sauer zu reagieren; es würde demnach nur eine stark saure Reaktion auf Anwesenheit von freier Schwefelsäure zu deuten sein.

2) Es werden 2 g Ferrosulfat in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit Salpetersäure oder Bromwasser oxydirt. Wird diese Lösung hierauf mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit versetzt, also alles Eisen ausgefällt, so darf das Filtrat a) nicht gefärbt sein; Blaufärbung würde Kupfer anzeigen; b) durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; ein weisser Niederschlag würde Zinksulfid sein; c) beim Abdampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Derselbe könnte aus Magnesium- oder Alkalisalzen bestehen.

Diesen Prüfungen wäre noch die folgende anzuschliessen: 1 g Ferrosulfat mit 5 ccm Natronlauge erwärmt, darf den Geruch nach Ammoniak nicht ver-

breiten. Diese Prüfung würde eine Verwechslung mit dem ähnlich aussehenden Ferro-Ammoniumsulfat  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  erkennen lassen.

**Aufbewahrung.** Das officinelle, durch Weingeist gefällte und gut abgetrocknete Salz hält sich in dicht verstopften, nicht zu grossen Glasflaschen vorzüglich, doch die geringste Feuchtigkeit, die geringste Säurespur, welche dem Salze anhängen, disponiren dasselbe zur Oxydation, und die Krystalle beschlagen rostfarbig und werden unansehnlich. Es ist also wesentlich, das gut trockene Salz in trockene und nicht zu grosse Gefässe zu füllen und diese gut zu verstopfen. Auf diese Weise hält sich das Präparat Jahre lang untadelhaft.

**Anwendung.** Das reine Ferrosulfat ist ein kräftiges Eisenmittel und beschränkt besonders die Absonderung der Schleimhäute der Verdauungswege. In grossen Gaben wirkt es ätzend und erzeugt Entzündung der Magenschleimhaut. Man giebt es innerlich zu 0,05—0,1—0,2 g 3—4mal täglich bei inneren Blutungen, chronischen Katarrhen des Darmkanals, der Lungen und Urogenitalorgane, Chlorose, Wurmleiden. Aeusserlich wendet man es als Adstringens zu Einspritzungen, Waschungen etc. an bei Schleimflüssen, Nasenbluten, bei Auflockerung der Bindehaut, bei Hornhautflecken etc. In der Pharmacie dient es zur Bereitung verschiedener Eisenpräparate und als Reagens.

Ueber die Wirkung des Eisens und seiner Präparate ist S. 693 das Nothwendigste angeführt.

## Ferrum sulfuricum crudum.

**Eisenvitriol.** Grüner Vitriol. Kupferwasser. Rohrer Eisenvitriol. Ferrum sulphuricum crudum s. venale. Vitriolum Martis. Vitriolum viride. Vitriol de fer. Vitriol vert. Vitriol martial. Couperose verte. Green vitriol. Copperas.

Krystalle oder krystallinische Bruchstücke von grüner Farbe, meist etwas feucht, seltener an der Oberfläche weisslich bestäubt, mit 2 Th. Wasser eine etwas trübe, sauer reagirende Flüssigkeit von zusammenziehendem, tintenartigem Geschmacke gebend.

Die wässrige Lösung (1=5) darf einen erheblichen, ockerartigen Bodensatz nicht fallen lassen und muss nach dem Filtriren eine blaugrüne Farbe zeigen. Nach dem Ansäuern darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nur schwach gebräunt werden.

Der seit den ältesten Zeiten bekannte rohe Eisenvitriol ist ein bedeutender Handelsartikel. Er ist nie rein, gemeiniglich mit schwefelsauren Salzen des Mangans, Zinks, Kupfers, der Alaunerde etc. verunreinigt. Eine gute Waare ist ziemlich durchsichtig, von bläulich-grüner oder grünlicher Farbe und trocken, hier und da mit weissgelblichem Staube beschlagen. Sie bildet grössere Krystallklumpen, untermischt mit einzelnen Krystallen und Bruchstücken derselben. Die grossen Krystalle sind die besten. Mit vielem Krystallgrus untermischte, kleinstückige, an der Oberfläche bräunlichgelbe, sowie eine schwärzlichdunkelgrüne (Schwarzvitriol) Waare ist zu verwerfen oder nur zur Bereitung der Gallustinte oder zu Desinfektionszwecken anwendbar.

Um dem Eisenvitriol die krystallinische Beschaffenheit und damit ein gutes Aussehen zu erhalten, bewahre man ihn nicht, wie man es nur zu oft antrifft, in Holzkästen, sondern in steinzeugnen oder gläsernen Gefässen auf.

**Gewinnung.** In den Gegenden, wo sich Lager von Schwefelkiesen, oder Vitriolkiesen (Schwefeleisen  $[\text{FeS}_2]$ ) finden, werden die nicht verwitterbaren Kiese (Vitriolschiefer) durch Rösten eines Theiles ihres Schwefels beraubt, indem man Haufen aus



abwechselnden Lagen Schwefelkies und Brennmaterial anzündet, wobei ein Theil des Schwefels (als Schwefligsäure) entweicht und eine niedrigere Schwefelungsstufe des Eisens zurückbleibt. Dieser Rückstand oder auch verwitterbare Schwefelkiese\* (wie Stahlkies, Wasserkies) werden auf einem geneigten festgestampften Boden (Bühne) aus dichtem Thon in Haufen gebracht und diese von Zeit zu Zeit mit Wasser übergossen, wenn der Regen sie nicht hinreichend feucht erhält. Auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs schreitet der Oxydationsprozess (Verwitterung oder Vitriolbildung) des Schwefeleisens vor, oft so rasch, dass die Masse sich bedeutend erhitzt, sogar entzündet. Sobald sich eine beträchtliche Menge Eisenvitriol gebildet hat, was man durch die Salzausblühungen (Effloresciren) an der Oberfläche der Haufen erkennt, werden diese durch Uebergiessen mit Wasser ausgelaugt. Die Salzlösung fliesst von der Bühne in eigene Behälter, Sumpfe, in welche man altes Eisen legt, theils um die etwa gebildete freie Schwefelsäure zu sättigen, theils um gebildetes Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren. Die Rohlauge der Sumpfe wird nun in eisernen oder bleiernen Pfannen, in welche gleichfalls altes Eisen gelegt ist, concentrirt, durch Absetzenlassen von Beimischungen, wie Gips, Thon, Sand, Ferrioxyd, Ferrioxysulfat etc., befreit, dann bis zum Krystallisationspunkte abgedampft und in hölzernen Fässern, in welche Holzstäbe gestellt sind, zum Krystallisiren gebracht. Die an Wänden und Boden sich absetzenden Krystallkrusten, Tafeln, sind weniger rein und schön als die an den Stäben sitzenden Krystalle (Trauben). In vielen Bergwerken findet man Eisenvitriol in den Grubenwässern gelöst. Enthalten diese zugleich Kupfer, so schlägt man dieses durch metallisches Eisen nieder, so dass neben Eisenvitriol zugleich Kupfer (Cementkupfer) gewonnen wird, wie z. B. zu Fahlun. Nach dieser Bereitungsmethode hat das Eisenvitriol den Namen „Kupferwasser“ erhalten. Enthalten die Schwefelkiese Zinkblende (Schwefelzink), so enthält der daraus gewonnene Eisenvitriol auch schwefelsaures Zink, dessen Abscheidung jedoch sehr schwierig ist. Häufig trifft man ihn mit Abkochungen der Erlenblätter oder der Eichenrinde gefärbt in dem Handel als „Schwarzvitriol“ an, weil manche unwissende Färber einem solchen Produkte den Vorzug geben.

**Prüfung.** Der Eisenvitriol soll mit der 4fachen Menge Wasser eine blaugrüne, nur wenig ockerfarbenen Bodensatz (Ferrioxysulfat) abscheidende Lösung geben, welche nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sich höchstens schwach bräunen, also nur geringe Spuren Kupfer enthalten darf. Diese Prüfung entspricht den Verhältnissen der Praxis. Auf einen Gehalt an Zinksulfat ist nicht Rücksicht genommen worden. Wegen der Aufbewahrung siehe das vorher Gesagte.

**Anwendung.** Das Arzneibuch hat den rohen Eisenvitriol aufgenommen wegen der Verwendung zu Bädern (25—50 g auf ein Vollbad) und zur Desinfektion von Fäkalmassen. Zu letzterem Zwecke benutzt man ihn in concentrirter Lösung (1000 g auf 2 cbm Fäkalmasse), auch als Pulver mit gleichviel zerfallenem Aetzkalk gemischt. Er wirkt dadurch desodorirend, dass er Schwefelwasserstoff und Ammoniak bindet, und desinficirend, indem er die Entwicklung der Fäulnisserreger hemmt.

## Ferrum sulfuricum siccum.

Getrocknetes Ferrosulfat. Entwässertes schwefelsaures Eisen. Entwässerter Eisenvitriol. Protosulfate de fer desséché. Dry sulphate of iron.

100 Theile Ferrosulfat werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, bis sie 35 bis 36 Theile an Gewicht verloren haben.

Weisses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver, in den Anforderungen an die Reinheit dem Ferrosulfat entsprechend.

Die Lösung von 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat in 10 ccm ver-

dünnter Schwefelsäure werde mit Kaliumpermanganatlösung (5 = 1000) bis zur bleibenden Röthung versetzt; nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, werde 1 g Kaliumjodid zugegeben, und die Mischung bei gewöhnlicher Wärme im geschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 10,8 ccm der Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Das krystall. Ferrosulfat  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  ist zusammengesetzt aus 54,68 Proc. wasserfreiem Ferrosulfat und 45,32 Proc. Wasser.

$\text{FeSO}_4$	152	54,68 Proc.
$7\text{H}_2\text{O}$	126	45,32 „
	278	100,00 Proc.

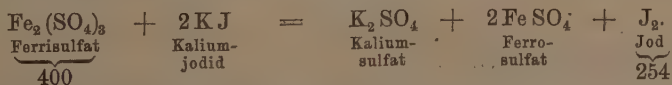
Erhitzt man das krystallisirte Ferrosulfat bei etwa 30–40°, so verwittert es, indem die grünen Krystalle sich allmählich mit einer Schicht wasserärmeren Ferrosulfates überziehen. Beim andauernden Erhitzen auf 100° C. gehen 38,85 Proc. Wasser weg. Diese 38,85 Proc. Wasser entsprechen genau 6 Mol. Wasser, so dass das bei 100° getrocknete Salz die Zusammensetzung  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  hat. Dieses letzte Molekül Wasser geht erst bei 300° weg und zwar unter theilweiser Zersetzung des Salzes. Man hat es daher das „Constitutionswasser“ genannt. Die leicht austreibbaren 6 Mol. Wasser nennt man zum Unterschiede von dem letzten Molekül das „Krystallwasser“.

Die kunstgerechte Darstellung ist folgende: Man legt Ferrosulfat (als Krystallmehl) zwischen zwei Fliesspapierschichten, in ungefähr 0,5 cm dicker Schicht locker ausgebreitet, an einen Ort, welcher 20–30° C. warm ist. In einer über 45° hinausgehenden Wärme würde das Salz schmelzen. Die Kryställchen verwittern bei lauer Wärme oberflächlich in kurzer Zeit und schmelzen dann, in die Wärme des Wasserbades gebracht, nicht mehr. In letzterer lässt man das Pulver unter bisweiligem Umrühren 1½–2 Tage, um es schliesslich noch eine Stunde hindurch im Sandbade bei circa 120° C. zu erhitzen, nach welcher Zeit die Verdampfung der 6 Mol. Wasser sicher vollendet sein dürfte. Das in eine tarirte Porzellanschale übergeführte Salz wird wiederholt bezüglich seines Gewichtsverlustes kontrollirt und ist genügend entwässert, wenn 100 Th. auf 64 Th. reducirt sind. Völlig vom Krystallwasser ( $6\text{H}_2\text{O}$ ) befreit, beträgt der Rückstand 61,15 Proc.

Würde man das Krystallpulver sofort im Wasserbade auch mit aller Vorsicht langsam erwärmen, so kann dennoch leicht Schmelzung eintreten. Das geschmolzene Salz müsste erkaltet wieder zu einem Pulver zerrieben werden.

Die Prüfung erstreckt sich zunächst auf die Feststellung, dass das Präparat ein weisses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver ist, welches bezüglich seiner Reinheit dem krystall. Ferrosulfat entspricht. Beim Auflösen in Wasser tritt Selbsterwärmung ein, aus der Lösung scheidet sich beim Abdunsten wieder krystall. Ferrosulfat  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  aus.

**Bestimmung des Eisengehaltes.** Die Ausführung geschieht in der nämlichen Weise, wie bei *Ferrum carbonicum saccharatum* angegeben. Die Berechnung ist folgende:



Aus dieser Gleichung geht hervor, dass für 254 Th. Jod, welche in Freiheit gesetzt sind, vorher 112 Th. (= 2 Atome Fe) metallisches Eisen im Zustande eines Ferrisalzes vorhanden gewesen sein müssen. Die verbrauchten 10,8 ccm

$\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen  $10,8 \times 0,0127 \text{ g} = 0,13716 \text{ g}$  Jod.  
Die 0,13716 g Jod zeigen nach der Gleichung

$$127 : 56 = 0,13716 \text{ g} : x \quad x = 0,06048 \text{ g}$$

= 0,06048 g metallisches Eisen, Fe, an.

Da diese Menge Eisen in 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat mindestens enthalten sein soll, so ist für dieses ein Minimalgehalt von 30,24 Proc. metallischem Eisen (Fe) vorgeschrieben.

Das krystallisierte Ferrosulfat  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  enthält nach der Formel

$$278 : 56 = 100 : x \quad x = 20,14$$

= 20,14 Proc. metallisches Eisen (Fe).

Trocknen wir 100 Th. Ferrosulfat bis auf 65 bez. 64 Th. ein, so enthalten nunmehr 65 bez. 64 Th. des getrockneten Präparates 20,14 Th. metallisches Eisen. Wir erfahren den theoretischen Gehalt des Präparates an metallischem Eisen durch folgende Gleichungen:

$$65 : 20,14 = 100 : x \quad x = 30,98 \text{ Proc.}$$

$$64 : 20,14 = 100 : x \quad x = 31,47 \text{ Proc.}$$

Der theoretische Gehalt an metallischem Eisen würde demnach bei einem nach obiger Vorschrift dargestellten Präparate 30,98–31,47 Proc. betragen. Das Arzneibuch hat also einen Spielraum von rund 0,7–1,2 Proc. gelassen.

**Aufbewahrung.** In wohlverkorkten Gefässen, da das Präparat begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und dadurch allmählich wieder in krystall. Ferrosulfat übergeht.

**Anwendung.** Zur Darstellung der *Pilulae aloëticae ferratae*.

## Flores Arnicae.

Arnikablüthen. Wohlverleibblüthen. Wolferleiblüthen. Wolfsblume. Fallkrautblüthen.  
Johannisblumen. Fleurs d'Arnica. Arnica flowers.

Die Blütenköpfchen der *Arnica montana*. Die zweireihige, behaarte Kelchhülle schliesst einen hochgewölbten, 6 mm im Durchmesser erreichenden, grubigen und behaarten Blütenboden ein. Aus diesem erheben sich ungefähr 20 randständige, zehnnervige Zungenblüthen und zahlreiche, weit kürzere Scheibenblüthen, alle von rothgelber Farbe und vom Bau der Kompositenblüthen. Die borstigen, fünfkantigen Früchte sind bis 6 mm lang, gelblichgrau bis schwärzlich, von einem Kelchsaume aus scharfen, starren, bis 8 mm langen Haaren gekrönt.

Nur die vom Kelche und Blütenboden befreiten Blüthen sind zu gebrauchen.

Der Geruch der Arnikablüthen ist schwach aromatisch, der Geschmack zugleich bitterlich.

**Geschichtliches.** Der gebräuchlichste deutsche Name hängt mit „Wolf“ zusammen und ist daher richtiger „Wolferlei“ zu schreiben, vor dem 12. Jahrhundert kommt der Name „Wolfsgele“ oder „Wolfsgeleb“ vor. — Die Blüthen sind ein altes, deutsches Volksmittel und wohl ursprünglich im Norden (nach Tabernaemontanus bei den Sachsen und



in den Seestädten) im Gebrauch gewesen. Gegen Ende des 16. Jahrhunderts wurden sie von Franz Joel, Prof. in Greifswald, empfohlen, 1777 stellte sie Collin als Fiebermittel der Chinarinde gleich.

**Abstammung und Beschreibung.** *Arnica*<sup>1)</sup> *montana* L. (Familie der Compositae, Abtheilung der Tubuliflorae, Senecioneae), heimisch in West- und Mitteleuropa und den entsprechenden Gegenden Asiens und Amerikas, ist ein ausdauerndes Kraut mit schief verlaufendem Rhizom, von dessen Unterseite die zahlreichen Wurzeln ausgehen. Stengel bis 60 cm hoch, drüsig-haarig, meist einfach, Blätter ganzrandig, ziemlich steif, fast lederartig, sitzend, oberseits kurzhaarig, unterseits kahl. Meist 4 grundständige Blätter und am Stengel 2 Paare schmalerer Blätter. Blütenstand aufrecht oder etwas nickend, bis 6 cm breit. Der glockenförmige Hüllkelch, 6 mm im Durchmesser, zweireihig, mit 20–24 linienlanzettlichen, krautigen, zugespitzten, fast gleich grossen, nicht dachziegelig sich deckenden Blättchen, die äusseren aussen drüsig, kurzhaarig purpurn gerandet, an der Spitze braun. Der vom Arzneibuch gegebenen Beschreibung der Droge ist wenig hinzuzusetzen. An der Blumenkronröhre sitzen



Fig. 177. *Arnica montana*. 1. Rhizom mit dem unteren Stengelende. 2. Blühendes Stengelende. 3. Scheibenblüthe, vertical durchschnitten. 4. Randblüthe. (Nach Karsten.)

mehrzellige, steife Haare, die an den Scheidewänden aufgedunsen erscheinen. Zwischen diesen finden sich kleine sitzende Oeldrüsen, die auch am Fruchtknoten neben einzelligen, steifen Borsten vorkommen. (Fig. 177.)

Im Uebrigen zeigt das Gewebe der Blüten kaum etwas Charakteristisches. Die dünnen kantigen, bis 6 mm langen, reif schwärzlichen Früchtchen werden von einem Pappus aus weisslichen, scharfen und starren, bis 8 mm langen Haarbüdeln gekrönt, aus welchen zahlreiche, kurze, spitze Zähne federfahnenartig heraustreten.

Der Geruch ist angenehm aber schwach aromatisch, der Geschmack scharf aromatisch und bitter.

Der Staub reizt in Folge der leicht herumfliegenden Pappushaare, die in die Schleimhaut der Nase eindringen, leicht zum Niesen.

<sup>1)</sup> Der Name *Arnica* ist wahrscheinlich aus *Parmica* entstanden.

**Bestandtheile.** 0,04—0,07 Proc. ätherisches Oel von gelber oder grünlichbrauner Farbe und saurer Reaktion, spec. Gewicht 0,905, in Aether lösliches und unlösliches Harz, Gerbstoff, gelber Farbstoff, bei 28° schmelzendes weisses Fett, wachsähnlicher Stoff, fettsaure Magnesia. Als wirksames Princip gilt der zuerst von Lebourdais dargestellte, von Walz genauer untersuchte Bitterstoff Arnicin. Er bildet nach Walz eine goldgelbe amorphe Masse, die sich nur wenig in Wasser, besser in wässerigen Alkalien und Ammoniak, gut in Weingeist und Aether löst. Seine weingeistige Lösung wird durch Bleiessig, durch Silbernitrat, Quecksilberoxydulsalz und Platinchlorid zersetzt. Durch verdünnte Säuren wird Arnicin ohne Zuckerbildung zersetzt. Sigel wies in dem wässerigen Destillate der Wurzel Isobuttersäure nebst kleinen Mengen von Ameisensäure und Angelikasäure nach. Das ätherische Oel besteht nach ihm aus drei Hauptbestandtheilen, welche von 214—263° sieden. Dieselben sind Isobuttersäure-Phlorylester,  $\frac{2}{5}$  des Oeles ausmachend, Methyläther eines unbestimmten Phloroles und grössere Mengen von Thymohydrochinonmethylester. (Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe.)

**Verwechslungen.** Da die Arnika noch immer einen sehr grossen Ruf als Volksheilmittel besitzt, so werden in den Apotheken nicht selten Blüten anderer gelbblühender Kompositen als Arnikablüten angeboten. Wir stellen die häufiger vorkommenden mit den Arnikablüten zusammen:

*Arnica montana* L. Zungenblüthen, 7—10nervig, vorn dreizählig, 4—6 mm breit, 3,5—5 cm lang, Fruchtknoten 5kantig, behaart, Pappus haarförmig, die Haare 5—8 mm lang.

*Anthemis tinctoria* L. Strahlblüthen, 1,5 cm lang, 2—2,5 mm breit, goldgelb. Receptaculum mit Spreublättern. Achaenen ohne Pappus.

*Calendula officinalis* L. Strahlblüthen, 2,5 cm lang, 3—4 mm breit, 4nervig, Fruchtknoten nach innen gekrümmt. Achaenen gross, gekrümmt, ohne Pappus.

*Doronicum Pardalianches* L. Zungenblüthen, 4—5nervig, 1 cm lang, 2—2,5 mm breit. Ohne Pappus.

*Inula britannica* L. Zungenblüthen, 4nervig, 2 cm lang, 1,5 mm breit. Scheibenblüthe 4—5 mm lang. Alle Blüthen mit Pappus. Receptaculum nackt.

Cichoriaceenblüthen (*Hypochaeris*, *Scorzonera*, *Tragopogon* u. a.). Alle Blüthen Zungenblüthen, Pappus gefiedert.

Die gesammelten Arnikablüthen sind nach Vorschrift des Arzneibuches von Hüllkelch und Receptaculum zu befreien. Beide schmecken mindestens ebenso kräftig wie die Blüthen selbst und es ist deshalb schwer, den Grund für die Anordnung des Arzneibuches einzusehen, wenn man ihn nicht in der aufgegebenen Ansicht suchen will, dass die häufig im Receptaculum in grosser Menge lebenden 3 mm langen, schwarzen oder graubraunen, queringelten Larven der Bohrfliege *Trypeta arnicivora* Löw gesundheitsschädlich sind. Im Juni und Juli werden die Arnikablüthen gesammelt, auf Horden an der Luft schnell getrocknet und dann gut eingedrückt in Blechkästen aufbewahrt. 10 Th. frischer Blüthen geben 2—2,3 Th. trockner aus. Gut getrocknet und fest eingedrückt und vor Tageslicht geschützt, bleiben die Blüthen mehrere Jahre gut.

**Anwendung.** Die Arnikablüthen wirken auf das Nerven- und Gefässsystem anregend, Respiration und Blutumlauf beschleunigend, Harn- und Schweissabsonderung befördernd. In starken Gaben bewirken sie Aufregung, Koliken, Erbrechen, Diurese. Man giebt sie im Aufguss zu 0,3—0,5—1,0 g, die Tinktur als Hausmittel,  $\frac{1}{2}$  Theelöffel auf  $\frac{1}{2}$  Glas Zuckerwasser, als Belebungsmittel nach plötzlichem Fall, Stoss, Schreck, auf einmal getrunken. Aeusserlich werden die Arnikablüthen als zertheilendes Mittel gebraucht, besonders bei Sigillationen und wässerigen Geschwülsten der Haut. Im nördlichen Europa gebraucht man sie auch als Niesmittel. In den Vogesen werden die Blätter als Rauchtobak gebraucht. Bei manchen Kranken bewirkt der Aufguss Erbrechen, woran jedoch die Larven der Arnikafliege keine Schuld tragen, eher mögen die durch das Kolatorium hindurchgehenden Pappushärchen die Ursache davon sein. Ein viel gebrauchtes Volksheilmittel für alle äusseren und inneren Beschädigungen ist eine Tinktur aus der ganzen, frischen, blühenden Arnikapflanze (1 Vegetabil und 5 verdünnter Weingeist) oder aus 3 Th. trockenem Rhizom, 2 Th. trocknen Blättern, 1 Th. trocknen Blüthen und 30 Th. verdünntem Weingeist bereitet (*Tinctura Arnicae plantae totius*).

Die ebenso verwendete *Arnica angustifolia* Vahl, in Schweden und Lappland, ist wahrscheinlich nur Varietät der *A. montana*. In Nordamerika benutzt man *Arnica medicinalis* Vahl, *foliosa* Nutt., *Chamissonis* Less.

## Flores Chamomillae.

**Kamillen. Feldkamillen. Kamillenthee. Fleurs de Chamomille d'Allemagne.**  
**German Chamomile. Camomile-tea.**

Die Blütenköpfechen der *Matricaria Chamomilla*. Sie sind in allen ihren Theilen kahl; ihre trockenhäutig berandeten Hüllblättchen schliessen den gegen 5 mm hohen, am Grunde 1,5 mm im Durchmesser erreichenden, kegelförmigen, nackten, im Gegensatze zu allen anderen verwandten Pflanzen nicht markig angefüllten, sondern hohlen Fruchtboden ein.

Die 12 bis 18 Randblüthen müssen von weisser, die viel zahlreicheren Scheibenblüthen von gelber Farbe sein.

Kamillen riechen kräftig aromatisch und schmecken zugleich etwas bitterlich.

**Geschichtliches.** Der Name „Chamomilla“ ist von „*χαμαίμηλον*“ abgeleitet, womit wahrscheinlich unsere Kamille bezeichnet wurde und in Griechenland noch jetzt bezeichnet wird. In dem griechischen Namen steckt *μήλον*, Apfel, womit nach Einigen auf die Form der Blütenköpfechen, nach Anderen auf den Geruch der Pflanze, der ein apfelähnlicher sein soll, hingedeutet wird. Sie ist von jeher medicinisch verwendet worden. Joachim Camerarius empfiehlt zuerst aus den Kamillen erhaltenes „blaues Oel“ gegen Kolik. — In der älteren Litteratur wird die Kamille vielfach mit anderen, ähnlich aussehenden Kompositen zusammengeworfen.

**Abstammung und Beschreibung.** *Matricaria Chamomilla* L. (*Chrysanthemum Chamomilla* P. M. et E. *Chamomilla officinalis* C. Koch). Familie der Compositae, Unterfamilie der Anthemideae, ist vom Mittelmeergebiet durch Europa bis Asien, mit Ausschluss des Nordens, auf Aeckern und an Wegen, besonders auf Sand- und Lehmboden heimisch, in Australien ein lästiges Unkraut. Einjährige, bis 55 cm hohe Pflanze, mit doppelt oder einfach fiederspaltigen Blättern, die Abschnitte lineal, flach, stachelspitzig. Die Köpfechen mittelgross, lang gestielt, bestehen aus 12—18 weissen, 9 mm langen, breitlanzettlichen, vorn schwach dreizähligen Strahlenblüthen, die eine zweischenkligke Narbe enthalten, und nach oben hin gelb gefärbten, 2 mm langen, zwitterigen, etwas glockenförmigen Scheibenblüthen. Fruchtknoten und Blumenkronröhre besonders der Scheibenblüthen sind mit ätherisches Oel führenden, mehrzelligen Drüsen besetzt. Die Staubbeutel der Scheibenblüthen sind in eine Röhre verwachsen, ihre Fächer am Grunde spitz ausgezogen, das Connectiv oben stumpf dreieckig verlängert. Die zurückgekrümmten Narben sind an der Spitze lang papillös. Die Blüthen sind einem nackten, kegelförmigen, hohlen Blütenboden eingesenkt, dessen Gewebe ansehnliche Sekretbehälter enthält. Der Hüllkelch besteht aus zahlreichen, länglichen, trockenrandigen, kahlen Blättchen. Die innen fein 5streifigen, pappuslosen Früchte sind ungeflügelt, schwach gekrümmt und nur wenig von der Spitze her zusammengedrückt. Der Geruch ist charakteristisch angenehm, der Geschmack schwach bitter. (Fig. 178.)

**Bestandtheile.** Herberger fand in 100 Th. trockener Kamillen: 7,4 Proc. braunen, durch Bleisalz fällbaren Extraktivstoff, 5,9 Proc. Harz, 5,0 Proc. seifenartigen Extraktivstoff, 6,3 Proc. Gummi, 2,9 Proc. Bitterstoff mit Spuren von Gerbstoff, 2,2 Proc. äpfelsauren Kalk und Kali mit Zucker und Eiweiss, 1,0 Proc. phosphorsauren Kalk, 0,8 Proc. Wachs, 0,5 Proc. Fett, 0,4 Proc. Chlorophyll, 64,7 Proc. Faserstoff und Verlust, 0,5 Proc. ätherisches Oel. Schimmel & Co. erhielten aus deutschen Kamillen 0,13 bis 0,24 Proc., aus ungarischen 0,13—0,3 Proc., aus russischen 0,15 Proc. Oel. Mit dem Alter nimmt der Gehalt an ätherischem Oel sehr ab, vier Jahre alte Blüthen gaben 0,04 Proc.



Das ätherische Oel ist dunkelblau, fast undurchsichtig, dickflüssig, es erstarrt bei  $-12$ — $20^{\circ}$ , hat das spez. Gewicht  $0,930$ — $0,945$ , löst sich in  $8$ — $10$  Th. Weingeist von  $0,85$  spez. Gewicht. Es beginnt bei  $240^{\circ}$  zu sieden, bei  $300^{\circ}$  tritt Zersetzung ein. Formel nach Bizio:  $5C_{10}H_{16} \cdot 3H_2O$ . Bei der Destillation geht unter  $200^{\circ}$  ein sauerstoffhaltiges Oel, bei  $200^{\circ}$  ein Kohlenwasserstoff, bis zu  $320^{\circ}$  der blaue Bestandtheil, den Gladstone Coerulein nennt, über; letzterer soll stickstoffhaltig sein.

Nach Piesse, der es Azulen nennt, entspricht es dagegen der Formel  $C_{16}H_{24}H_2O$ . Nach Kachler liefert das ätherische Kamillenöl ein Terpen, ferner einen bei  $150$ — $165^{\circ}$  siedenden Antheil ( $C_{10}H_{16}O$ ), endlich einen azurblauen, flüssigen Bestandtheil ( $C_{10}H_{16}O$ ), der bei  $270$ — $300^{\circ}$  siedet. Das ätherische Oel scheint im Wesentlichen die Wirksamkeit der Kamille zu bedingen.



Fig. 178. Kamillenblume (Blüthenkörbchen). b Blüthenboden mit Hüllkelch. bb Derselbe von unten gesehen. c Derselbe mit den Scheibenblüthen im Längsschnitt. d Blüthe des Strahls. e Scheibenblüthe. f Pistill und Staubblätter einer Scheibenblüthe. def 3—4 mal vergr.

**Verwechslungen.** Beim Einsammeln wird die Kamille leicht mit anderen, mit ihr zusammen vorkommenden Anthemideenblüthen verwechselt, sie unterscheidet sich von allen durch den innen hohlen Blüthenboden. (Fig. 178 c.)

*Matricaria Chamomilla* L. Blüthenboden  $6$ — $9$  mm, trocken nur  $4$ — $5$  mm lang,  $3$  mm dick, trocken nur  $1,5$  mm dick, nackt, feingrubig, innen hohl, anfangs flach, später kegelförmig. Blüthenkopf  $2$  cm im Durchmesser. Strahlenblüthchen zungenförmig, viernervig, dreizählig. Fig. 178 u. Fig. 179 M.C.

*Anthemis arvensis* L., Feld-Hundskamille. Blüthenkopf grösser, geruchlos. Fruchtboden mit Spreublättchen besetzt und nicht hohl.

*Anthemis Cotula* L., Stinkkamille. Blüthenkopf grösser, stinkend. Fruchtboden mit Streublättchen besetzt und nicht hohl. Fig. 179 A.C. ab.

*Chrysanthemum Leucanthemum* L. Blüthenboden nackt, aber nicht hohl. Blumen geruchlos, zwei- bis dreimal grösser.



Fig. 179.

**Einsammeln und Trocknen.** Es ist darauf zu halten, dass beim Einsammeln, was im Mai und Juni geschieht, die Köpfe mit nicht zu langen Stielen gepflückt werden. Solche Waare sieht nach dem Trocknen viel schöner aus und erzielt wesentlich höhere Preise. Die frisch gepflückten Kamillen erhitzen sich in grösseren Haufen zusammenliegend ungemein rasch, gehen in Gährung über, lassen die Scheibenblüthen herausfallen und werden beim Trocknen missfarbig. Man soll deshalb die Kamillen nach dem Sammeln möglichst bald in dünner Schicht ausstreuen und schnell trocknen. Ganz besonders gilt dies, wenn sie,

wie es oft geschieht, mehrere Stunden weit in Säcken oder Körben über Land getragen sind. 4—5 Th. frischer geben 1 Th. trockner.

**Anwendung.** Die Kamillen werden im Aufguss zu 2,0 — 10,0 g als blähung-treibendes, krampfstillendes, adstringirendes und durch das ätherische Oel excitirendes Mittel angewendet. Aeusserlich benutzt man sie in trockenen und nassen Umschlägen als schmerzlinderndes, erweichendes Mittel. Man destillirt daraus das ätherische Oel, ferner Aqua Chamomillae, stellt durch Erhitzen mit Ol. olivar. das Ol. Chamomillae infusum, ferner ein Extrakt, eine Tinktur und einen Sirup dar. Das Pulver ist ein Bestandtheil des Empl. Meliloti, Pulv. ad Erysipelas, der Spec. emollientes.

## Flores Cinae.

**Wurmsamen. Semen Cinae. Semen contra. Semen Santonici. Semen sanctum.**

**Zittwersamen. Sebersaat. Semencine ou Barbotine. Wormseed.**

**Simiente de Alejandria (Hisp.).**

Die Blütenköpfchen der turkestanischen Form der *Artemisia maritima*. Dieselben bestehen aus 12 bis 18 kahlen, stumpf eiförmigen, sanft gekielten Hüllblättchen von schwach glänzend grüner, nach längerer Aufbewahrung bräunlicher Farbe. Oben schliessen sie dicht zusammen, so dass das ganze Köpfchen nur gegen 4 mm Länge und höchstens 1,5 mm Durchmesser erreicht; im Innern lässt sich meist nur undeutlich die Anlage der 3 bis 5 Einzelblüthchen erkennen.

Der Geruch von Wurmsamen ist sehr eigenartig, der Geschmack widerlich bitter und kühlend gewürzhaft. Blätter, Stiele und Stengel dürfen nicht beigemengt sein.

**Geschichtliches.** Die wurmwidrigen Eigenschaften mehrerer *Artemisia*-Arten sind schon im Alterthum bekannt gewesen. Dioscorides nannte eine solche Pflanze *Ἀρτίδιον θαλάσσιον* oder *Σέγιπον* und von einer anderen berichtete er, dass sie bei den Santonen (in Frankreich) wachse. Paul Hermann in Leiden lehrte im 17. Jahrhundert, dass die Droge kein Samen sei, sondern aus unentwickelten Samenschuppen bestehe. In Europa scheinen sie durch die Kreuzzüge bekannt geworden zu sein. 1830 fand der Apotheker Kahler in Düsseldorf im ätherischen Extrakte Krystalle, die er mit dem Namen Santonin belegte, die in demselben Jahre von Aug. Alms in Penzlin beobachtet wurden und deren Säurenatur 1835 durch Trommsdorff behauptet und 1873 durch Hesse nachgewiesen wurde. Berg wies durch genaue Untersuchung der Droge nach, dass dieselbe von keiner der bis dahin als Stammpflanze angegebenen Arten abstammen könnte, er nannte sie *Artemisia Cina*. In neuester Zeit ist dann hauptsächlich durch die Arbeiten von Willkomm und Flückiger die Abstammung der Droge genau festgestellt worden.

Ueber die verschiedenen Namen der Droge ist zu bemerken: Semen contra sc, vermes, Semen Santonici von den Santonen (cf. oben), Semen sanctum, weil man im Mittelalter glaubte, die Droge stamme aus Palästina, Semen Zedoariae u. s. w. vielleicht vom Geruch der Pflanze, der einigermaassen an Rhiz. Zedoariae erinnert. Semen Cinae und Sementina von ital. semenzina, Diminutiv v. semenza, Samen.

**Abstammung und Beschreibung.** Die Stammpflanze der Flores Cinae ist einheimisch in den ungeheuren Steppengebieten Turkestans, in besonders grosser Menge wächst sie im Gebiete des Arys, eines Nebenflusses des Ssyrdarja (Jaxartes). Sie ist ein Halbstrauch mit dickem, gewundenem Rhizom, das bis 0,5 m hohe, unterwärts holzige Stengel treibt, die von der Mitte an sich

in zahlreiche, dünne Zweige theilen. Die graugrünen Blätter sind doppelt fiederschnittig, die unteren gestielt, die oberen fast sitzend, schliesslich werden sie dreitheilig und zuletzt linealisch. Die länglichen, 3—4 mm langen Blütenköpfchen (Anthodia), die die Droge bilden, bestehen aus 12—18 locker zusammenschliessenden, stumpfen Hüllblättchen mit grünem Mittelstreif und häutigem Rande. Die 3—5 Einzelblüthen im Innern der Köpfchen sind in der Droge häufig gar nicht zu erkennen (Fig. 181). Die Korolle zeigt einen glockenförmigen Saum, der im frischen Zustande schön roth, in der Droge braun ist.

Flückiger hatte Gelegenheit, 1884 Exemplare der Pflanze zu untersuchen, die in der Santoninfabrik zu Tschimkent, Provinz Taschkent, verarbeitet

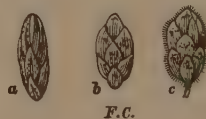


Fig. 180. *Artemisia Cina* Berg. (Nach Koehler.)



*Fl. Cin.*

Fig. 181.  
a Blütenköpfchen von aussen.  
b längsdurchschnitten mit 2 Blüthen,  
die eine im Längsschnitt.  
10mal vergr.



*F.C.*

Fig. 182.  
Flores Cinae. a levantinische.  
b indische, beide 4mal vergr.  
c barbarische, 8mal vergr.

und in der Steppe gesammelt wird. Er fand sie übereinstimmend mit der von Bentley und Trimen abgebildeten *Artemisia pauciflora* Weber und Hohenacker's *Artemisia maritima* a) *pauciflora* Ledebour. Sie ist danach als eine Varietät der *Artemisia maritima* L. anzusehen, die von Innerasien bis Westeuropa (s. oben ihre Verwendung bei den Santonen) und Südengland vorkommt. (Fig. 180.) — Man bringt die Droge auf Kamelen nach Orenburg, von da per Bahn zur Messe nach Nischney-Nowgorod. Den grössten Verbrauch hat Deutschland (1879: 1056400 kg). Seit in Orenburg und Tschimkent Santoninfabriken bestehen, von denen die letztere etwa 600000 kg



im Jahr verarbeitet und mindestens 12000 kg Santonin liefert, hat der Export der Droge natürlich abgenommen.

Man sammelt die Köpfchen im Juli und August. (Arch. d. Pharm. 1884.)

Die Oberhaut der Deckblättchen besteht aus langgestreckten Zellen und trägt Spaltöffnungen, einzelne lange, dünne, einfache Haare und längs des Kieles kurzgestielte Drüsen. Die Angabe des Arzneibuches, dass die Köpfchen kahl seien, ist also, streng genommen, nicht richtig. Der durchscheinende häutige Rand ist einschichtig. Im Mesophyll liegen Oxalatdrüsen. Beim Auseinanderzupfen der aufgeweichten Köpfchen findet man einzelne Krystalle, die vielleicht Santonin sind. In dem groben Pulver, wie es in den Apotheken vorzugsweise geführt wird, sind grössere Fragmente der Hüllblätter mit den Drüsen und Spaltöffnungen leicht aufzufinden. Daneben finden sich zahlreiche Pollenkörner mit glatter Oberfläche.

Die Droge riecht eigenthümlich und schmeckt widerlich bitter, etwas kühlend gewürzhaft.

**Handelssorten.** Die officinelle, turkestanische, sogenannte levantinische Cina ist wohl jetzt die einzige im Handel vorkommende. Früher unterschied man noch eine *Cina barbarica*, die, aus dem nordwestlichen Afrika über Livorno in den Handel kommand, vielleicht von *Artemisia ramosa* Sm. stammt und kein Santonin enthält, und eine *Cina indica*, die am Unterlauf der Wolga bei Sarepta und Saratoro gesammelt wurde und wahrscheinlich wie die levantinische von Varietäten der *Artemisia maritima* L. abstammt. (Fig. 182.)

**Bestandtheile.** Der die wurmwidrigen Eigenschaften der Flores Cinae bedingende Bestandtheil ist das Santonin (s. besonderen Artikel). Die Fabrik in Tschimkent gewinnt aus bester Waare  $2\frac{1}{2}$  Proc. Nach den Versuchen von Ehlinger ist der Santoningehalt im August am höchsten. (Arch. d. Pharm. 1886.) Daneben kommt ätherisches Oel vor, nach Flückiger 3 Proc., nach Schimmel & Co. 2 Proc. Spez. Gewicht 0,910—0,915. Es besitzt Geruch und Geschmack der Droge und dreht schwach links. Es besteht aus Cineol  $C_{10}H_{16}O$  und einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs, die beide bei  $174^{\circ}$  siedend. Jahns (1893) fand ferner 0,5 Proc. *Betain*, 0,1 Proc. *Cholin* und einen harzartigen Bitterstoff. Gute Waare verliert im Wasserbade 10,6 Proc. und hinterlässt 6,5 Proc. Asche, die nach Jahns 18 Proc. Kieselsäure enthält.

**Anwendung.** Die Flores Cinae werden den Kindern als Abtreibungsmittel der Eingeweidewürmer gegeben in Dosen von 2,0—4,0 g, mit Honig oder Sirup gemengt. Es ist nicht überflüssig, das Publikum vor der Verwendung zu grosser Dosen zu warnen, da hin und wieder Vergiftungen beobachtet worden sind.

## Flores Koso.

Kosoblüthen. Kosso. Kusso. Flores Brayerae. Coussou. Owuso.

Die nach der Blüthezeit gesammelten, weiblichen Blüthen oder die vielverzweigten Blüthenrispen der *Hagenia abyssinica*. Die 4 oder 5, bis gegen 1 cm langen, aderigen, am Grunde borstigen Blättchen des äusseren Kelches sind von dunkelrother, nach längerer Aufbewahrung mehr bräunlicher Farbe. Die inneren, kaum 3 mm langen Kelchblättchen neigen sich über den noch kleineren Blumenblättchen und den zwei borstigen Griffeln zusammen. Die Blüthen sitzen ziemlich dicht gedrängt auf geknickten, meist stark behaarten, 1 bis 2 mm dicken Stielen, welche von einer gemeinsamen, gegen 1 cm dicken, reichlich mit einfachen Haaren besetzten Spindel des Gesamtblüthenstandes abgehen. Wo die Waare

aus diesem letzteren besteht, pflegt sie in 5 dm langen, spiralig mit gespaltenen Halmen des *Cyperus articulatus* unwickelten Bündelchen von ungefähr 120 g vorzukommen.

Kosoblüthen schmecken schleimig, dann kratzend bitter und zusammenziehend.

Die Stiele sind vor dem Gebrauche zu beseitigen.

**Geschichtliches.** Koso ist mindestens seit Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt, wo James Bruce den Baum zwischen 1769 und 1771 in Abyssinien kennen lernte und 1778 als *Bankesia abyssinica* beschrieb. Seit dem Jahre 1834 ist die Droge in Deutschland bekannt, wurde aber erst 1852 von Drogisten angeboten.

**Abstammung.** *Hagenia abyssinica* Willdenow (*Bankesia abyssinica* Bruce, *Brayera anthelmintica* Kunth), Familie der Rosaceae, Abth. der Rosoideae-Sanguisorbeae, ist heimisch in der Bergregion Abyssiniens, besonders im oberen Flussgebiete des Takazze und Abai, den Hochebenen und zerrissenen Alpenlandschaften von Lasta und Jamain, vielleicht auch auf Madagascar. Der bis 20 m hohe, ansehnliche Baum hat von hellbraunen Haaren zottige Zweige und wechselständige, 20 cm lange, 14 cm breite, unpaarig 4—7jochig unterbrochen gefiederte Blätter, die Fiedern abwechselnd bis fast gegenständig. Zwischen diesen Fiederblättern treten kleine, 1 cm lange, rundliche auf. Nebenblätter häutig, gross, mit dem Blattstiel eine den Zweig umfassende Scheide bildend. Blüthen in achselständigen, bis 30 cm langen Rispen, mit dicht behaarten und drüsigen Zweigen, polygam diöcisch. Den 7—8 mm im Durchmesser haltenden Blüthen gehen 2 grosse, rundliche, netzaderige Vorblätter voraus. In den männlichen Blüthen folgen diesen die lanzettlichen, grünen Blätter des Nebenkelches, welche von den viel grösseren, ovalen, netzaderigen, grünlichen, zuletzt zurückgeschlagenen Kelchblättern überdeckt werden. Den hinfalligen Kronblättern schliessen sich meist 20 Staubblätter an, innerhalb welcher sich der Rand des aussen zottigen Receptaculums als lappig gekerbter Saum erhebt. (Fig. 183, 184.)

In den weiblichen Blüthen, welche die Droge bilden, gleichen die ovalen, netzaderigen Blätter des Nebenkelches anfänglich völlig denen des tellerförmig sich ausbreitenden normalen Kelches, vergrössern sich aber nach der Blüthe bis auf das Dreifache und werden dabei purpurfarbig. Den hinfalligen, weissen Kronblättern folgen rudimentäre Staubblätter mit unfruchtbaren Beuteln und zwei kräftig entwickelte Fruchtblätter. Jeder der beiden behaarten Griffel trägt eine dicke gelappte Narbe. Die Frucht ist eine einsamige, vom Griffelrest geschnäbelte, eiförmige Nuss. Die durch die rothe Farbe der nach der Blüthezeit sich vergrössernden Blätter des Nebenkelches leicht kenntlichen weiblichen Rispen werden gesammelt, getrocknet und in der vom Arzneibuch genau beschriebenen Form durch Karawanen nach Aden gebracht und von dort nach Triest, Livorno oder Bombay verschifft. (Fig. 183.)

Das Gewebe der Kelchblätter wird zwischen den aus dünnwandigen Zellen bestehenden Epidermen, die kurze, einzellige, dickwandige Haare und mehrzellige, von einem kurzen Stielchen getragene Drüsen und kleine Spaltöffnungen haben, von einem sehr lockeren Mesophyll gebildet. Im feinen Pulver der Droge sind die genannten einzelligen Haare, stark verdickte dünne Bastfasern (aus dem Blütenstiel?) und Bruchstücke von Spiralgefässen kenntlich. Zahlreicher vorkommende Pollenkörner würden darauf schliessen lassen, dass nicht ausschliesslich weibliche Blütenstände verarbeitet sind (vgl. auch Pharm. Zeitung 1893 p. 766). Der Geruch, besonders des Pulvers, ist ein sehr charakteristischer, unangenehmer, der Geschmack ist anfangs schleimig, dann unangenehm bitter und zusammenziehend.

**Handelswaare.** Die weiblichen verblühten Blütenstände bilden den rothen Koso des Handels, daneben findet sich brauner Koso, der aus jüngeren weiblichen und männlichen Blütenständen besteht; er ist wenig geschätzt und soll in besonderem Maasse brechennerregend wirken. Eine dritte Sorte, Kossala, besteht wahrscheinlich aus dem Samen; sie sollen noch wirksamer sein, wie die offizinelle Waare und frei von unangenehmen Nebenwirkungen.

**Bestandtheile.** Wittstein (1840) fand im Koso: Wachs, Zucker, Gummi, Gerbsäure (bis 24 Proc.), ein geschmackloses und ein kratzend bitteres Harz (Saint Martin's Kosein), Viale und Latini (1852) Hageniasäure, keine reine Substanz, Martins (1854) „grünes Weichharz“, Willing (1855) ein ätherisches Oel von saurer Reaktion und 4,5 Proc. Harz, Bedall (1859 u. 62) Oxalsäure, Essigsäure, Valeriansäure und in der Asche (die nach Harms 6 Proc. beträgt) Borsäure. Derselbe extrahirte ferner mit Alkohol und Kalk Koussin. Letzteres war keine einheitliche Substanz, Flückiger entzog demselben mit Eisessig „Kosin“. Dasselbe, von E. Merck in den Handel gebracht, bildet rhombische, schwefelgelbe Krystalle, die sich in Schwefelsäure unter purpurrother Färbung lösen, welche Lösung mit Wasser ein rothes amorphes Produkt abscheidet, das je nach der Darstellung in der Kälte und Wärme die Formel  $C_{22}H_{21}O_{10}$  oder  $C_{23}H_{22}O_{10}$  besitzt. Das Kosin ist zu 3 Proc. in der Droge enthalten; es hat rein die Formel  $C_{31}H_{38}O_{10}$ . Liotard (1888) stellte das „Kussin“ durch Fällung



Fig. 183. *Hagenia abyssinica* Willd. (Nach Baillon.)



Fig. 184.  
Eine männliche 5zählige  
Kosoblüthe.



Fig. 185.  
Eine weibliche, 4zählige  
Blüthe mit vergrössertem  
Nebenkelch. (Nach Baillon.)

mit Eisessig dar, löste das erhaltene rohe Produkt in Natriumbikarbonatlösung, entfernte Tannin und Harz mit Chloroform, fällte aus der wässrigen Lösung nochmals mit Essigsäure, wusch mit Wasser aus und krystallisirte aus Alkohol. Derselbe fand ferner Gerbsäure, die mit der Kaffeegerbsäure Aehnlichkeit hat, braunes, schwach bitteres Harz von starkem Geruch, das zu 10 Proc. vorhanden ist, und ätherisches Oel.

**Prüfung.** Nach Avena ist das aus frischem Koso extrahirte Harz von grüner, das aus alter Waare von gelber Farbe, so dass diese Eigenschaft das Alter der Droge und damit ihre Wirksamkeit zu bestimmen gestatten dürfte. Sonst sind der kräftige Geruch und die verhältnissmässig lebhaft rothe Farbe gute Kriterien für die Güte der Droge.

**Anwendung.** Koso ist eines der besten Bandwurmmittel, doch geht der Kopf des Bandwurms nicht mit genügender Sicherheit mit ab, so dass es in dieser Beziehung



gegen andere, z. B. frisches Extr. Filicis zurücksteht. (Aus diesem Grunde nehmen die Abyssinier von Zeit zu Zeit eine Portion Koso.) — Man giebt es als feines Pulver in Form einer Schüttelmixtur oder mit Honig zur Latwerge verarbeitet in Dosen von 15–20 g. Beliebt sind auch die aus Pulv. Koso komprimirten Tabletten.

Bedall's Koussin ist in Dosen von 1,25 auf einmal oder in 3–4 Dosen ein sehr wirksames Präparat. Als das eigentlich wirksame Princip ist wohl Merck's Kosin zu betrachten.

## Flores Lavandulae.

Lavendelblüthen. *Fleurs de lavande.* *Lavender flowers.*

Die Blüthen der *Lavandula vera*. Der 5 mm lange, walzigglockige, von 13 Längsrippen durchzogene Kelch ist stahlblau oder bräunlich angelauten und mit zierlichen Sternhaaren flockig bestreut, so dass die 4 kürzeren Kelchzähnen kaum hervortreten, und der fünfte grössere Zahn mehr durch seine schwarzblaue Farbe auffällt. Die bräunliche oder bläuliche Blumenröhre ragt aus dem Kelche heraus und erweitert sich zweilippig.

Lavendelblüthen riechen angenehm und schmecken bitter. Stiele und Blätter sind zu beseitigen.

**Geschichtliches.** Die Alten benutzten *Lavandula vera* und *Spica* nicht, sondern an ihrer Stelle *Lavandula Stoechas* L. unter dem letzteren Namen. Der Name *Lavandula* (wohl von lavare, waschen, wegen der häufigen Anwendung der Pflanze zu Bädern) ist erst später entstanden. *Lavandula* findet sich schon bei der heil. Hildegard als Augenheilmittel und zur Vertreibung von Ungeziefer.

**Abstammung und Beschreibung.** *Lavandula vera* DC. (*L. officinalis* Chaix, *L. angustifolia* Mönch, *L. Spica* a. L., *L. Spica* Lois., *L. vulgaris* a. Lam.) Familie der Labiataen, Unterfamilie der Ocimoideae, ist ein Strauch oder kleines Bäumchen mit zahlreichen gedrunghenen, zuletzt ruthenförmigen Aesten. Die Blätter sind lanzettlich bis linealisch, am Rande umgerollt, unterseits mit Oeldrüsen. Die Aehre besteht aus meist 6, nicht reichblüthigen Scheinquirlen, deren einzelne Blüthen am Grunde von breiten, eckigen, scharf zugespitzten, trockenhäutigen Deckblättern umfasst werden. Der Beschreibung des Arzneibuches ist noch



Fig. 186. *Lavandula vera* DC.  
1. Blühende Zweigspitze. 2. Blüthe mit Deckblatt.  
3. Dieselbe längs durchschnitten. 4. Blütenknospe. 5. Blütenboden mit dem Fruchtknoten längs durchschnitten. 6. Nüsschen desgl.  
7. Staubgefäss. 8. Diagramm der Blüthe.  
(Nach Karsten.)

hinzuzusetzen, dass der Kelch zwischen den Rippen, wie auch die Korolle, Oeldrüsen trägt. Ferner hat der Kelch am Rande einzellige, am Grunde ästige,

oft blau angelaufene Haare, sowie die Korolle ebenfalls ästige, feinwarzige Haare. Unter der Oberlippe trägt der Kelch einen gerundeten, blauen Zahn und ausserdem erheben sich 4 der 13 Gefässbündel des Kelches mit dem umgebenden Parenchym über den Rand des Kelches hinaus, wodurch die 5 Zähne des Kelches zu Stande kommen.

Die Pflanze ist einheimisch auf trocknen Hügeln der westlichen Mittelmeerländer, sie geht in Frankreich im Rhonethal bis zum Schweizer Jura. Sie wird angebaut im grössten Theile Europas, besonders England (in Surrey, Herfordshire, Kent und Sussex) und gedeiht mit besonders feinem Aroma noch bei Trondhjem in Norwegen.

Der wichtigste **Bestandtheil** der Lavendelblüthen ist das ätherische Oel *Oleum Lavandulae* (s. d.) Englische Blüthen geben 1,2–1,6 Proc. (Flückiger), deutsche 2,8 Proc., (Schimmel & Co.), französische (getrocknet) 1,2 Proc.

Stengel und Blätter, die nach dem Arzneibuch in der Droge nicht vorhanden sein dürfen, geben weniger und nicht so feines Oel. Man bewahrt die Blüthen, die vor dem vollständigen Aufblühen gesammelt und getrocknet werden, und die von kräftigem Lavendelgeruche sein müssen, am besten in Blechgefässen auf.

Sie finden nur äusserlich **Verwendung** im Aufguss zu Bädern und Waschungen oder in der Hauswirthschaft als Schutzmittel gegen Insekten.

## Flores Malvae.

**Malvenblüthen. Pappelblüthen. Flores Malvae silvestris seu vulgaris. Fleurs de Mauve. Mallow flowers.**

Von *Malva silvestris*. Der 5 mm hohe, fünfspaltige, sternhaarige Kelch ist von 3 lanzettlichen, längsstreifigen borstigen Hüllblättchen gestützt. Die 5 über 2 cm langen, vorn ausgerandeten Blumenblätter sind am Grunde mit der Staubfadenröhre verwachsen. Die zartblaue Farbe der Blumen geht durch Befechtung mit Säure in roth, mit Ammoniakflüssigkeit in grün über.

**Geschichtliches.** Der Name *Malva* kommt wahrscheinlich vom griechischen *μάλαχος*, weich, und zielt wohl auf den Schleimgehalt der Pflanze, besagt also dasselbe, wie der alte deutsche Name Pappel (Pappel, pappig = Brei, breiig), der sich als Käsepappel auch erhalten hat.

**Abstammung und Beschreibung.** *Malva silvestris* L., Familie der Malvaceen, Unterfamilie der Malveen, wild in ganz Europa mit Ausnahme der nördlichsten Gebiete, in Algerien, West- und Mittelasien, nordwestlichem Indien, Kap der guten Hoffnung (angebaut in Thüringen) mit niederliegendem, bis aufrechten, rauhaarigen Stengel, Blätter mit meist 5 spitzen Lappen, kerbig gesägt, am Grunde herzförmig oder gestutzt. Die 3–5 blattwinkelständigen Blüthenstiele tragen einen ungefähr 5 mm hohen fünfspaltigen Kelch, ausserhalb dessen sich noch 3 schmal lanzettliche Hüllblättchen (Aussenkelch) befinden. Die Blumenblätter sind 3–6 mal so lang als der Kelch (die der ähnlichen *Malva neglecta*



Fig. 187. *Malva silvestris* L. (Nach Potonié.)

Wallr. nur doppelt so lang). Die frisch rosenrothen oder lilafarbenen, dunkelgeaderten, am Grunde weiss gebärteten Blumenblätter nehmen beim Trocknen eine gleichmässig zartblaue Farbe an. Der innere Kelch ist mit Sternhaaren besetzt, die Hüllblätter und Blütenstiele mit abstehenden Borsten.

5 Th. frische geben 1 Th. trockene. Sie enthalten Schleim und werden innerlich und äusserlich als erweichendes und reizmilderndes Mittel angewendet.

## Flores Rosae.

**Rosenblätter. Centifolienblätter. Petala Rosarum. Flores Rosarum. Pétales de roses pâles. Cabbage-rose petals.**

Die blassröthlichen, wohlriechenden Blumenblätter der *Rosa centifolia*.

**Geschichtliches.** Rosenblätter fanden allein, oder mit Oel, Honig, Zucker extrahirt, schon bei den Alten vielfach Verwendung. Ganz besonders ausgedehnt war ihre Verwendung auch bei den Arabern.

**Abstammung und Einsammlung.** *Rosa centifolia* L. (nach Regel vielleicht eine Kulturform der *Rosa gallica* L., Essigrose), anscheinend im Ostkaukasus heimisch und überall kultivirt, liefert die Droge. Die Blumenblätter werden im Juni vor der völligen Entfaltung der Blüthe gesammelt und rasch getrocknet, wobei sie eine blassröthliche Farbe annehmen und sehr an Wohlgeruch einbüßen. 8 Th. frische Rosenblätter geben 1 Th. trockene. Oder man sammelt sie und schichtet sie mit Salz in einem Topf zusammen und bewahrt sie mit einem Stein beschwert auf. Die so „gesalzenen Rosenblätter“ (*Flores Rosarum saliti*) sind natürlich nicht die vom Arzneibuch vorgeschriebene Sorte, man benutzt sie nur zur Destillation von Rosenwasser.

Als **Bestandtheile**, wegen deren man sie verwendet, sind das Rosenöl (s. d.) und Gerbsäure zu erwähnen.

**Verwendung.** Sie dienen hier und da in der Volksmedizin als adstringirendes Mittel. In der Apotheke finden sie fast nur Verwendung zur Darstellung des Rosenhonig.

## Flores Sambuci.

**Holunderblüthen. Fliederblüthen. Fliederthee. Fleurs de sureau. Elder-flowers.**

Stielfreie Blüthen von *Sambucus nigra*. Staubfäden, Kronlappen und Kelchzähne je 5 an Zahl. Die weisslichen Lappen der Blumenkrone, ursprünglich flach ausgebreitet, sind durch das Trocknen stark eingeschrumpft; mit ihnen wechseln die viel kürzeren Kelchzähne ab. Der schwache Geruch ist eigenartig, der Geschmack unbedeutend.

Holunderblüthen dürfen nicht braun aussehen.

**Geschichtliches.** Die medicinische Verwendung des Holunder ist eine sehr alte, doch bevorzugte man früher die Früchte und die Rinde, die auch neuerdings wieder empfohlen wird. Theophrast bezeichnete den Geruch der Blüthen als „lilienartig.“ — Der Name „Holunder“ kommt am wahrscheinlichsten von „halt“, brechen, wegen der



Brüchigkeit des Holzes, und „tra“ (engl. tree), Baum. „Flieder“ hängt zusammen mit „flattern“ (plattdeutsch: Fleder, Fledder, cf. z. B. Fledermaus).

**Abstammung und Beschreibung.** *Sambucus nigra* L. (Familie der Caprifoliaceen), einheimisch im mittleren Strich des europäisch-asiatischen Florengebietes, von Spanien bis zum Kaukasus und Südsibirien, von bekanntem Aussehen. Der Blütenstand, eine Trugdolde, besteht aus 5 Hauptästen, die sich zunächst in derselben Weise und dann gabelig verzweigen. Deckblättchen fehlen demselben. Die kleinen Zwitterblüthen haben einen 4—5 zähligen Kelch, eine radförmige, 5 lappige, weisse, leicht abfallende Blumenkrone und 5 Staubgefässe mit gelben Antheren. Der halbunterständige Fruchtknoten ist 2—3 fächrig. Er blüht im Juni und Juli und man schneidet die Blütenstaude bald nach dem Aufblühen ab, da sonst die Blüten leicht abfallen. Das Trocknen hat möglichst schnell an der Sonne oder bei künstlicher Wärme zu geschehen, da die Blüten bei nachlässiger Behandlung leicht braun werden. Da das Arzneibuch nur die Blüten ohne Stiele vorschreibt, so reibt man dieselben mit sanftem Druck, wenn sie gut getrocknet sind, durch das Sieb Nr. 2. Die getrockneten Blüten haben durch die reichlich ausgefallenen Pollenkörner eine hell-schwefelgelbe Farbe. Das Gewebe der Korolle ist ein derbwandiges Parenchym, das von starken Gefässbündeln durchzogen ist. Die Pollenkörner sind stumpf eiförmig mit 3 Furchen und 3 Poren. 8 Th. frische Blütenstände geben 1 Th. trockene Blüten.



Fig. 188. Flos Sambuci, von unten gesehen, vergrössert.

Als **Verwechslungen** werden angegeben:

*Sambucus Ebulus* L. Trugdolde am Grunde dreitheilig, Antheren roth.

*Sambucus racemosa* L. Trugdolde gedrängt, eiförmig. Blüten erst grünlich, dann gelblich weiss.

Als **Bestandtheil** ist ein krystallisirbares ätherisches Oel zu erwähnen, das zu 0,025 Proc. (Schimmel & Co.) in den Blüten enthalten ist. Es ist der Träger des charakteristischen Geruches derselben. Ausserdem sind Gerbstoff und Schleim nachgewiesen.

**Verwendung.** Sie sind ein Bestandtheil der Spec. laxantes und ein beliebtes Volksmittel, das im Aufguss als schweisstreibend benutzt wird.

## Flores Tiliae.

Lindenblüthen. Lindenblüthenthee. Fleurs de tilleul. Linden flowers.  
Blossom of a linden-tree.

Die Trugdolden der *Tilia parvifolia* und *Tilia grandifolia*. Der kahle Stiel ist bis zur Hälfte mit einem papierdünnen, deutlich durchscheinenden Deckblatte verwachsen und trägt bei der ersten Art bis 13 gestielte Blüten, bei der zweitgenannten nur 3 bis 5 erheblich grössere Blüten mit dunklen, gelblichbraunen Blumenblättern. Die Staubfäden zahlreich, Kelchblätter, Blumenblätter und Fruchtfächer je 5 an Zahl.

Die Blüten der *Tilia tomentosa* (*Tilia argentea*) sind grösser, ausser den 5 Blumenblättern noch mit 5 blumenblattartigen Staubblättern ver-

sehen; das Deckblatt des Blütenstandes ist vorn am breitesten, oft mehr als 2 cm breit, unterseits meist sternhaarig. Diese Blüten sollen nicht verwendet werden.

**Geschichtliches.** Der Name „Linde“ hängt vielleicht mit Lein (Linum) zusammen, da die technische Verwendung des Lindenbastes wie die des Leines eine uralte ist. Die Alten benutzten Bast und Blätter arzneilich, die Verwendung der Blüthen scheint nicht über das Mittelalter hinauszugehen.

**Abstammung und Beschreibung.** *Tilia parvifolia* Ehrhart (*T. ulmifolia* Scopoli, *T. europaea* L. z. Th., *T. microphylla* Ventenat., *T. vulgaris* Hayne, letztere genau genommen die Form *intermedia* D.C., vielleicht Bastard mit der folgenden), Winterlinde, Spätlinde, heimisch im grössten Theil Europas und Nordasiens, mit beiderseits kahlen Blättern, die unterseits blaugrün und in den Achseln der Adern rostgelb behartet sind. Trugdolden 5—11(—13) blättrig, durch Umwendung der Hochblätter nach oben gerichtet, Nüsse dünnchalig.



Fig. 189. Blütenstand von *Tilia grandifolia*.  
Erh.

*Tilia grandifolia* Erhart (*T. platyphylla* Scopoli, *T. europaea* L. z. Th., *T. pauciflora* Hayne), Sommerlinde. Mehr im Südosten heimisch, aber durch die Kultur weit verbreitet, mit beiderseits gleichfarbigen, weichhaarigen Blättern. Trugdolden 2—5 blüthig. Nüsse mit holziger Schale. (Fig. 189.)

Wir fügen hier die Charakteristik der vom Arzneibuch verworfenen Art gleich an:

*Tilia tomentosa* Moench (*T. argentea* Desf., *T. alba* W.K.), Silberlinde. Heimisch in Ungarn, als Zierbaum oft angepflanzt, mit oberseits fast kahlen, unterseits von Sternhaaren weissfilzigen Blättern, in den Achseln der Adern unbebartet. Trugdolden wenigblüthig. Die Blüten mit 5 blumenblattartigen Staminodien. (Abtheilung: Decapetalae, während die 2 ersten Arten ohne Staminodien zur Abtheilung Pentapetalae gehören). Ueber den Aufbau des Blütenstandes der Linde vgl. Müller, Medicinalflora S. 345.

Die Blüten sind zwittrig, mit einem kurzen, kegelförmigen Receptaculum, welches 5 hinfallige Kelchblätter und 5 damit abwechselnde, grössere, in der Knospe gedrehte Blumenblätter von gelblicher Färbung trägt. Noch etwas länger sind die 30—40 Staubfäden mit schildförmig angehefteten Antheren. Der sitzende, 5 fährige Fruchtknoten endigt in einen langen Griffel, der eine kurz 5 lappige Narbe trägt. Die Frucht ist durch Fehlschlagen 1, selten 2samig. Im Gewebe der Blütenstiele, des Kelches, der Blumenblätter u. s. w. findet man grosse Schleimlücken, die dadurch zu Stande kommen, dass die Zwischenwände benachbarter Schleimzellen, in denen sich der Schleim ursprünglich durch Auflagerung sekundärer Verdickungsschichten der Membran gebildet hatte, zerreißen und aufgelöst werden. (Vergl. Tschirch-Oesterle, Atlas d. Pharmacognosie etc. Taf. 11).

**Einsammlung.** Die Winterlinde blüht im Juni und Juli, die Sommerlinde im Juni. Von beiden werden die Blütenstände mit den Deckblättern gesammelt und getrocknet. Obschon die Deckblätter geruch- und geschmacklos sind und demnach an etwaigen Wirkungen der Lindenblüthen keinen Antheil haben, lässt der Text des Arzneibuches keinen Zweifel, dass sie mit zu sammeln sind. 7 Th. frische geben 2 Th. trockne. Der angenehme Geruch verschwindet beim Trocknen fast vollständig. Der Geschmack ist süsslich schleimig.

**Bestandtheile.** Eine Spur ätherisches Oel, Schleim, Wachs, Zucker, Gerbstoff. In den Blättern der *Tilia parvifolia* hat Fick Inosit nachgewiesen. Die Deckblätter enthalten kein ätherisches Oel, dagegen nach Moeller mehr Schleim und Gerbstoff.

**Anwendung.** Die Lindenblüthen sind wohl ausschliesslich Gegenstand des Handels. Sie gelten als mildes, schweisstreibendes und krampfstillendes Mittel.

## Flores Verbasci.

**Wollblumen. Wollkrautblumen. Himmelbrandblumen. Königskerzenblumen. Fleurs de bouillon-blanc. Fleurs de molène. Fleurs de bonhomme. Flowers of wool-blade. Torchs. Torch-weed-flowers. Verbascum flowers.**

Die Blumenkronen des *Verbascum phlomoides* (mit Einschluss des *Verbascum thapsiforme*). Aus der sehr kurzen, nur 2 mm weiten Blumenröhre erheben sich 5, bis gegen 1,5 cm lange, aussen sternhaarige, innen kahle und schön gelbe Lappen von breit gerundetem Umrisse. Dem grössten derselben stehen am Grunde 2 kahle Staubfäden zur Seite, 3 etwas kürzere, bärtige Staubfäden entsprechen den 3 übrigen Einschnitten der Blumenkrone.

Wollblumen sollen einen kräftigen Geruch an sich haben; sie dürfen nicht braun aussehen.

**Geschichtliches.** Verbascum-Arten sind schon von den Alten benutzt worden und auch in Deutschland seit dem Mittelalter im Gebrauch, indess hat man früher die Blätter und Wurzeln bevorzugt und die Blüten mehr zum Haarfärben benutzt, neben seltener medicinischer Verwendung.

**Abstammung und Beschreibung.** Der Text des Arzneibuches erweckt die Vorstellung, als sei *Verbascum thapsiforme* gewissermaassen eine Unterabtheilung des *V. phlomoides*, weshalb darauf aufmerksam gemacht sei, dass der grössere Theil der Botaniker beide als gute, gleichberechtigte Arten betrachtet, die freilich Franchet zur Art *V. phlomoides* zusammenzieht. Beide (Fig. 190) gehören in der Gattung *Verbascum* (Familie der Scrophulariaceae, Unterfamilie der Antirrhineae) zur Abtheilung *Candelaria* Aschs, Unterabtheilung *Thapsus* Benth z. Th. Diese ist charakterisirt durch den dichten Blütenstand, die während der Blüthezeit sehr kurzen Blütenstiele, die oberen weisswolligen Staubfäden, während die beiden unteren länger, kahl oder fast kahl sind und beide schief angeheftete Staubbeutel haben, die mehr oder weniger herablaufen. Die Pflanzen sind durch Sternhaare dicht wollig-filzig. Beide officinelle Arten haben flache Blumenkronen und eine am Griffel herablaufende Narbe; die beiden längeren Staubfäden sind  $1\frac{1}{2}$ —2mal so lang als die Staubbeutel. Die mittleren und oberen Blätter von *V. thapsiforme* Schrader (V. *Thapsus* G. Meyer) laufen am Stengel bis zum nächstunteren Blatt herab, wogegen dieselben bei *V. phlomoides* L. nur kurz herablaufen. Die Blüten dieser letzteren Art sind nur halb so gross wie die der ersteren, welche auch nicht so hoch wird. *V. thapsiforme* erreicht eine Höhe von 2 m. Die Blüten des derselben Abtheilung angehörigen *V. Thapsus* L. (V. *Schraderi* G. Meyer), die mehr glockenförmig und nicht flach ausgebreitet sind und eine kopfige Narbe haben, dürfen nicht gesammelt werden, ebenso nicht die Arten der Unterabtheilung *Lychnitis*: *V. Lychnitis* L., *V. nigrum* L., und der Abtheilung *Blattaria*: *V. Blattaria*, *V. phoeniceum* L. — Beide officinellen Arten sind heimisch in Deutschland, doch ist *V. thapsiforme* die bei Weitem häufigere. — Der Blütenstand besteht aus ährenförmig angeordneten Partialinflorescenzen, von denen eine jede ein 3blüthiges Dichasium darstellt, aus dessen Vorblattachseln durch accessorische Sprossbildung sich Seitenblüthen entwickeln. Da nun in jedem Dichasium die Mittelblüthe früher sich entfaltet wie die Seitenblüthen, und diese wieder früher als die accessorischen, so findet man lange Zeit hindurch an derselben Pflanze offene Blüthen, und es können deshalb verhältnissmässig wenige Pflanzen bei günstigem Wetter und bei in kurzen Zwischenräumen wiederholten Besuchen ansehnliche Mengen Blüthen liefern.

Der Beschreibung des Arzneibuches ist wenig hinzuzufügen. Die Rückseite der Blumenkrone trägt kurze, starre, ästige Haare. Die an den kürzeren Staubfäden befindlichen Haare sind einzellig, schlaff, beim Trocknen bandartig zusammengefallen, nach oben keulenförmig verbreitert, mit feinen Höckerchen besetzt. Beim Trocknen oder in wasserentziehenden Medien scheiden sich in ihnen Sphärokrystalle aus (Fig. 191).





Fig. 190. *Verbascum thapsiforme* Schrader. 1. Blühende Spitze der Pflanze. 2. Mittlerer Stengeltheil. 3. Same. 4. Derselbe längs durchschnitten. 5. Reife geöffnete Kapsel. 6. Eines der wolligen Staubgefässe. 7. Ein halb entwickeltes unteres Staubgefäss. 8. Dasselbe etwas älter. 9. Diagramm. 10. Krone gespalten und ausgebreitet. (Nach Karsten.)



Fig. 191. Haare der Flores Verbasci. f. Haare der Staubfäden mit Sphärokrystallen. c. Sternhaar des Kelches. (Nach Moeller.)

Ausserdem trägt die Corolle Drüsen auf wenigzelligem Stiel. (Vgl. Tschirch-Oesterle, Atlas der Pharmakognosie etc. Taf. 22.)

Man **sammelt** die Blumenkronen bei trockenem Wetter, trocknet sie in dünner Schicht ausgebreitet möglichst schnell und bewahrt sie, vor Licht geschützt, in gut verschlossenen Gefässen auf. Feucht eingesammelte oder beim Einsammeln zu grösseren Haufen zusammengeschichtete Blüten nehmen beim Trocknen eine braune Farbe an und sind nach der Vorschrift des Arzneibuches zu verwerfen. 7—8 Th. frische geben 1 Th. trockne. Der Geruch ist nach dem Trocknen angenehm honigartig, der Geschmack schleimig-süss.

**Bestandtheile.** Sie enthalten Spuren eines ätherischen Oeles, Fett, Farbstoffe, Zucker (11 Proc., Rebbling), Schleim 2,49 Proc., Kohlehydrate (Dextrin) 11,76 Proc., Glukose 3,48 Proc., Saccharose 1,29 Proc., 4,8 Proc. Asche (Flückiger).

**Verwendung.** Sie werden selten für sich als Theeaufguss benutzt und bilden einen Bestandtheil des Brustthees. Da ihnen eine besondere Heilwirkung wohl nicht zukommt und sie an Schleimgehalt anderen Bestandtheilen dieses Theegemisches nachstehen, so sind sie durch ihre schöne gelbe Farbe als eine Verzierung desselben anzusehen.

## Folia Althaeae.

**Eibischblätter. Altheeblätter. Herba Althaeae. Feuilles de guimauve. Marsh-mallow-leaves. Althea-leaves.**

Von *Althaea officinalis*. Rundlich elliptische, dreilappige bis fünflappige Blätter mit gerade abgeschnittenem, herzförmigem oder keilförmigem Grunde und gekerbtem oder gesägtem Rande. Die grössten Blätter bis 8 cm im Durchmesser, der Blattstiel höchstens halb so lang. Eibischblätter sind von derber, brüchiger Beschaffenheit, auf beiden Flächen durch Sternhaare grau filzig.

**Abstammung.** *Althaea officinalis* L., der Eibisch, Fig. 192 (Familie der Malvaceen) eine perennirende Pflanze. Der verzweigte Stengel wird im wilden Zustande bis 1 m, in der Kultur oft 2 m hoch. Die röthlichweissen Blüten stehen an kurzen Blütenstielen in den Achseln der oberen Blätter. Die Frucht ist die der Malvaceen, mit 15—20 auf dem Rücken abgerundeten Theilfrüchten.

Die Pflanze ist ausser im Norden durch ganz Mitteleuropa, Russisch- und Mittelasien verbreitet. Sie liebt salzhaltigen Boden und findet sich in Deutschland, besonders durch Hessen, Sachsen, Westphalen, Thüringen, Brandenburg, Mecklenburg, Holstein, aber nirgends häufig.

**Handelssorten.** Im Handel unterscheidet man Bayerische, Belgische, Französische, Ungarische und Thüringische Blätter, letztere beiden Sorten von geringerer Bedeutung.

Erstere werden besonders in Mittel- und Unterfranken kultivirt, bei Nürnberg, Schweinfurt und Bamberg. Thüringer Blätter bei Jena.

Aus Süd-Ungarn werden neben kultivirten, auch wild gewachsene Blätter ausgeführt. Diese zeichnen sich durch weit stärkeren Haarfilz aus. (Siehe Beschreibung.)

Man sammelt sie im Juni vor der Blüthe. 8 Theile geben 1 Theil trockene.

**Beschreibung.** Die Eibischblätter sind im ausgewachsenen Zustande bis zu 12 cm lang, 10 cm breit, mit einem etwa die Hälfte der Länge der Blatt-



Fig. 192. *Althaea officinalis* L.  
(Nach Baillon.)

spreite betragenden Stiele versehen. Der Form liegt ein Dreieck mit breiter Basis zu Grunde.

Die unteren Blätter sind im Allgemeinen breiter, an der Basis herzförmig, und durch seichte Einschnitte des Randes fünflappig. Die oberen sind bei weniger breiter Basis meist dreilappig; bei den jüngsten sind die Lappen fast noch garnicht ausgebildet und ihre Form eiförmig. (Fig. 194.)

Der Rand ist mit abwechselnd grossen und kleinen Zähnen gekerbt oder gesägt.

Das ganze Blatt ist durch zahlreiche Sternhaare filzig, doch tritt dieser Filz in sehr verschiedenem Grade auf, so dass die gewöhnliche Bezeichnung, weissfilzig, durchaus nicht auf alle Blätter passt. Nur beim wilden Eibisch lässt sich von einem auf den ersten Blick deutlich wahrnehmbaren Haarfilz reden. Hier tritt derselbe als grauweisslicher, etwas glänzender Ueberzug deutlich hervor. Die Blätter der wilden Pflanze haben im Allgemeinen schärfer gezähnten Rand und spitzere Formen (Fig. 193). Beim kultivirten Eibischblatt, welches meist auch grösser ist,



Fig. 193. Blatt der wildwachsenden Eibischpflanze.



Fig. 194. Jüngeres Eibischblatt, fast eiförmig.



ist ein Filzbelag oft mehr durch das Gefühl als durch das Auge wahrzunehmen.

Die Behaarung wird durch Büschelhaare gebildet, aus 3—8 einzelligen aus einem Punkt entspringenden Haaren bestehend. Diese sind 200—250  $\mu$  lang und etwa 20  $\mu$  breit. An dem Grunde 2—3 mal breiter als die starken Wände. Bei starker Behaarung enthalten die Büschel 6—8, bei schwacher Behaarung 4 Haare. (Fig. 195.)

Neben diesen Haaren finden sich noch mehrzellige Drüsenhaare auf kurzer Stielzelle, etwa 35—40  $\mu$  hoch, 20—30  $\mu$  breit.

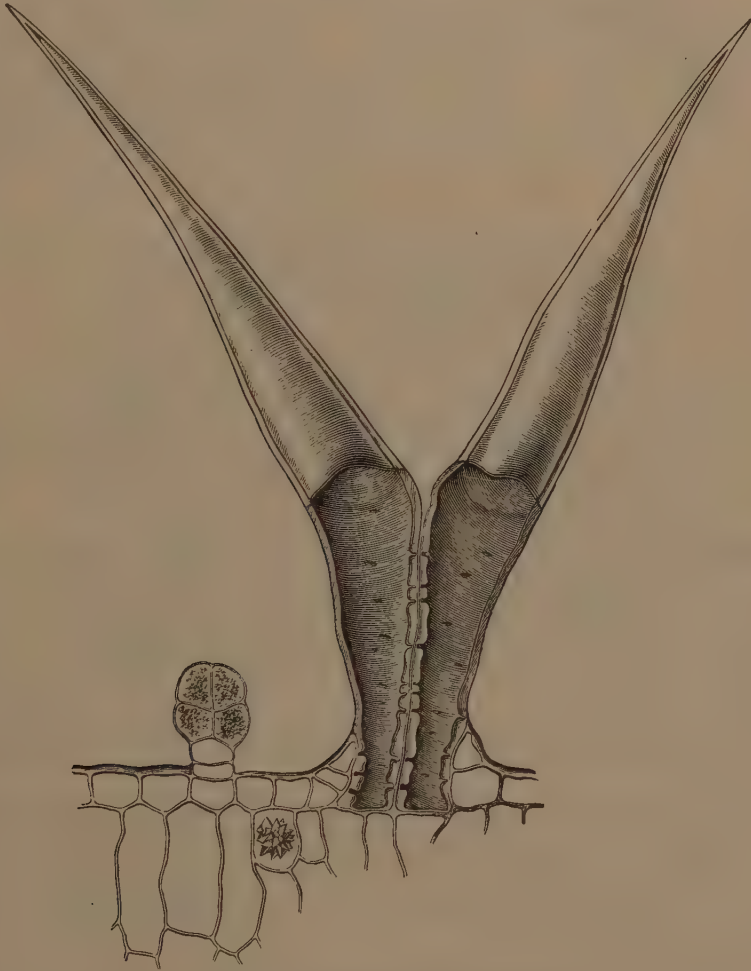


Fig. 195. Haarformen der Althaea-Blätter.

Links kurzstieliges Drüsenhaar, rechts 2 einzellige Haare eines Büschels im Durchschnitte.  
(Nach Moeller.)

Die Blätter sind frisch grün, getrocknet graugrün. Von dem Hauptnerv gehen im spitzen Winkel 5 Seitennerven ab. Geruch fehlt. Geschmack schleimig.

**Bestandtheile.** Ausser reichlichem Schleim enthalten die Blätter keine wirksamen Bestandtheile.

**Anwendung.** Nur als schleimiges Mittel.

## Folia Belladonnae.

**Belladonnablätter.** Tollkirschenblätter. Feuilles de belladone. Feuilles de la morelle furieuse. Belladonna-leaves. Dwale-leaves.

Von *Atropa Belladonna*; zur Blüthezeit von wildwachsenden Pflanzen zu sammeln. Höchstens 2 dm lange, 1 dm breite, spitz elliptische, in den weniger als halb so langen Stiel auslaufende, dünne, kahle oder unterseits sehr spärlich drüsig gewimperte Blätter. Sie sind ganzrandig, oberseits grünbräunlich, unterseits mehr grau, auf beiden Flächen mit weissen Pünktchen besetzt. Von etwas widerlichem, schwach bitterlichem Geschmacke.

Zur Zubereitung des Extraktes sind die oberirdischen Theile der Pflanze in frischem Zustande zu verwenden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

**Geschichtliches.** Ob die Tollkirsche den Alten bekannt gewesen, ist nicht nachzuweisen, vielleicht ist sie erst im Mittelalter in die wissenschaftliche Medicin aufgenommen, nachdem sie wahrscheinlich als Volksmittel bei Thieren und auch wohl zu Vergiftungen von jeher benutzt wurde. Im 16. Jahrhundert kam der Name *Belladonna* in Italien auf, angeblich, weil man die Pflanze zu kosmetischen Zwecken, vielleicht wegen der mydriatischen Wirkung auf die Pupille, benutzte.

**Abstammung.** *Atropa Belladonna* L., die Tollkirsche, Familie der Solanaceae, Abtheilung der Curvembryae — Atropeae. Die perennirende Pflanze treibt einen bis 1 m hohen, buschig verästelten, oberwärts drüsig weichhaarigen Stengel. Am unteren unverzweigten Theile des Stengels stehen die Blätter einzeln und zerstreut. In der Zweigregion dagegen stehen jedesmal zwei Blätter, ein grösseres und ein kleineres zusammen, von denen das grössere nach aussen gewandt ist (vgl. hierüber Müller, Medicinalflora p. 489). Die nickenden, von dem Blattpaare gewöhnlich überdeckten Blüten haben einen grünen fünfteiligen Kelch, dessen eiförmige, spitze Zipfel becherförmig um den Grund der doppelt so grossen, cylindrisch-glockigen, unterwärts gelbbraunen, nach oben schmutzigg violetten Krone zusammenschliessen. Staubblätter fünf, dem Grunde der Krone eingefügt.

Der ellipsoidische, einem ringförmigen Discus aufsitzende Fruchtknoten trägt auf dem fädigen Griffel eine verbreiterte, beiderseits herabgebogene Narbe; Frucht eine glänzend schwarze, mit violettlem Saft erfüllte, süsslichfide Beere mit vielen kleinen Samen. Blüht vom Juni bis August. Die Pflanze ist heimisch von Spanien durch ganz Mittel- und Südeuropa bis Vorderasien, wird auch vielfach kultivirt: in Deutschland (am Harz, Rhein, an der Ruhr, Rieselfelder bei Berlin), England, Frankreich, Ostindien, Tasmanien (?).

**Beschreibung.** Die Blätter, von denen das Arzneibuch eine ausreichende Beschreibung giebt, zeigen, wie ebendasselbst angegeben, auf beiden Seiten weisse Pünktchen, die zuweilen etwas erhaben sind und besonders deutlich bei der trocknen Droge hervortreten. Dieselben werden durch ziemlich grosse, mit feinkörnig krystallinischem Kalkoxalat gefüllte Zellen (Krystallsandzellen) gebildet. Diese Zellen sind besonders charakteristisch für die Tollkirschenblätter und geeignet, sie von den Blättern der andern giftigen, pharmaceutisch verwendeten Solaneen sicher zu unterscheiden, da *Datura Stramonium* das Kalkoxalat vorwiegend in Drusen und *Hyoscyamus niger* in ansehnlichen Einzelkrystallen führt. (Fig. 196.)

Auch im feinen Pulver der Blätter sind sie unter dem Mikroskop, besonders nach Behandeln des Pulvers mit concentrirter Chloralhydratlösung, sicher aufzufinden, doch ist nicht ausser Acht zu lassen, dass sie zuweilen recht spärlich vorkommen und dass

also zuweilen längeres Suchen nothwendig sein kann.<sup>1)</sup> Die Behaarung, die sich an älteren Blättern auf die Nerven der Blattunterseite beschränkt, besteht aus einfachen Drüsenhaaren mit 2–6 zelligem Stiel und einer Drüsenzelle und solchen mit kürzerem Stiel und 6 in 2 Reihen angeordneten Kopfzellen. Spaltöffnungen finden sich auf beiden Seiten. Die Epidermen, Pallisadengewebe und Mesophyll bieten nichts Bemerkenswerthes. — Als Sitz des Atropins sind nach de Wèvre (1888) die Epidermis und die Umgebung der Baststränge anzusehen.

**Bestandtheile.** Der wichtigste Bestandtheil der Tollkirschenblätter sind die sog. Belladonna-Alkaloide. Die wildwachsende Pflanze enthält nachweislich ursprünglich vorzugsweise Hyoscyamin  $C_{17}H_{23}NO_3$ , daneben kleinere Mengen Atropin und wohl auch Hyoscin und andere Basen. Der Alkaloidgehalt der Blätter schwankt von 0,2–0,6 Proc. und darüber. Die Basen sind als Malate vorhanden. Ausserdem enthalten die Blätter Belladonnin, nach Ladenburg und Roth ein Gemenge von Atropin und Oxyatropin, nach Merling ein Alkaloid von der Formel  $C_{17}H_{21}NO_3$  und danach vom Atropin durch Mindergehalt von einem Molekül  $H_2O$  verschieden, ferner Asparagin (welches zuweilen aus dem Extrakt auskrystallisirt), einen Schillerstoff,

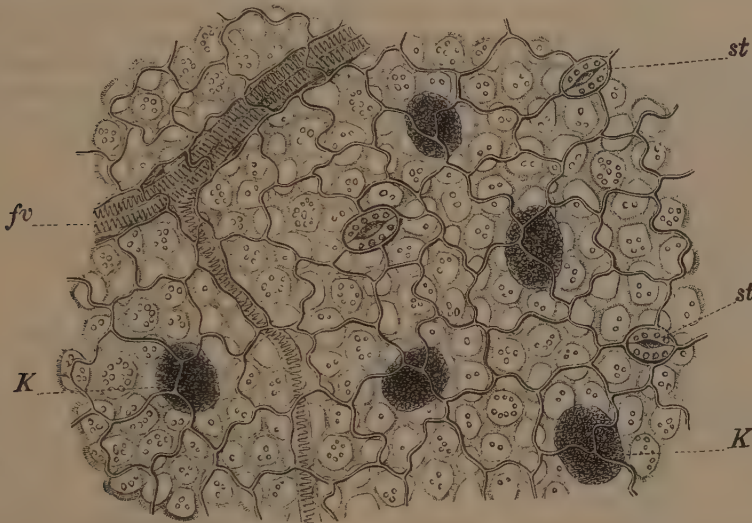


Fig. 196. Epidermis der Oberseite des Blattes von *Atropa Belladonna* L. mit durchschimmerndem darunter liegendem Gewebe. K Zellen mit Krystallsand. fv Gefässe. st Spaltöffnungen. (Nach Vogl.)

Chrysatropasäure (mit Scopoletin identisch,  $C_9H_5(CH_3O)_4$ ), Leukatropasäure ( $C_{17}H_{33}N_5$ ), Bernsteinsäure, Cholin.

Die Asche der bei 100° getrockneten Blätter beträgt 14,5 Proc. (Flückiger). In 100 Th. des Pulvers fand E. Dieterich (1888) Wasser 9,45–12,25 Proc., Asche 11,15–13,20 Proc., Kaliumkarbonat, berechnet auf die Asche, 18,57–41,67 Proc., auf die Substanz 2,07–5,80 Proc.

Zum **Nachweis der Belladonnablätter** in Gemengen können die oben beschriebenen Krystallsandzellen (die aber fehlen können und auch in anderen Solaneen vorkommen), und die Trichome wichtige Anhaltspunkte geben, entscheidend ist oft aber nur die pupillenerweiternde Eigenschaft, welche die Pflanze dem Atropin verdankt.

**Einsammlung.** Wie das Arzneibuch vorschreibt, werden die Blätter (wobei übrigens nebenher bemerkt sein mag, dass die Bezeichnung Belladonnablätter unkorrekt ist, und dafür Tollkirschenblätter am Platz gewesen wäre, da das Arzneibuch sonst mit grosser Konsequenz deutsche Namen angewendet hat, z. B. Spir. Meliss. comp. = Karmelitergeist) von der bühenden, wildwachsenden

<sup>1)</sup> Unter Umständen scheinen sie sogar ganz zu fehlen. (De Bary, vgl. Anatomie p. 150.)



Pflanze gesammelt und bei etwa 30° rasch getrocknet. 7 Th. frische geben 1 Th. trocken. Trocken sind sie stark zusammengeschrumpft und haben den schwach narkotischen Geruch, der bei den frischen Blättern deutlich ist, fast verloren. Der Geschmack ist dann widerlich, schwach bitter.

Als **Verwechslungen** werden genannt die Blätter der *Scopolia carniolica* Jacq., die sehr dünnhäutig durchscheinend, hellgrün, schmal länglich, nach oben breiter und kahl sind; ferner die von *Solanum nigrum* L., die eiförmig oder fast dreieckig, gestielt und kurz in den Stiel verschmälert, ganzrandig oder abstehend, eckig oder buchtig gezähnt, 4 bis 8 cm lang und 3 bis 4 cm breit sind.

**Anwendung.** Aeusserlich und innerlich bei Nervenkrankheiten, Keuchhusten, Epilepsie, verschiedenen Neurosen. Innerlich normirt das Arzneibuch die Einzelgabe auf 0,2 g, die Tagesgabe auf 1,0 g, gegen 0,2 g resp. 0,6 g der Ph. Germ. II. (Vgl. auch *Atropinum sulfuricum*.)

Der Schlusssatz aus dem Texte des Arzneibuches gehört streng genommen zum Artikel *Extractum Belladonnae*, wo das Erforderliche auch noch einmal steht; es ist also festzustellen, dass die Droge, aus der das Extrakt bereitet wird, nicht aus den Blättern (*Folia*), sondern aus dem ganzen oberirdischen Theil der blühenden Pflanze (*Herba*) besteht.

## Folia Digitalis.

**Fingerhutblätter.** Feuilles de Digitale. Grande digitale. Foxglove-leaves.

Von *Digitalis purpurea*; zur Blüthezeit von wildwachsenden Pflanzen zu sammeln. Dünne, unregelmässig gekerbte, in den Blattstiel auslaufende Blätter von länglich eiförmigem Umriss, höchstens 3 dm Länge und 15 cm Breite erreichend.

Das reich verzweigte Adernetz ist besonders unterseits stark ausgeprägt und trägt hier einen Filz von nicht verästelten, weichen Haaren.

Fingerhutblätter geben mit 10 Theilen siedendem Wasser einen bräunlichen, blaues Lackmuspapier röthenden, widerlich bitteren, nicht aromatischen Auszug von eigenartigem Geruche, welcher durch Eisenchlorid zunächst ohne Trübung dunkel gefärbt wird; nach einigen Stunden entsteht ein brauner Absatz. Verdünnt man 1 Theil des Auszuges mit 3 Theilen Wasser, so muss durch Zutropfeln von Gerbsäurelösung eine Trübung, in dem unverdünnten Auszuge aber ein reichlicher Niederschlag entstehen, welcher von überschüssiger Gerbsäurelösung nur schwer aufgelöst wird.

Vorsichtig, nicht über 1 Jahr aufzubewahren.

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

**Geschichtliches.** Den Alten war der Fingerhut unbekannt und die alten deutschen Botaniker und Aerzte (Fuchs, Tabernaemontanus u. A.) erwähnen ihn wohl, scheinen ihn aber kaum angewendet zu haben, da sie ihn seiner Bitterkeit wegen mit dem Enzian auf eine Stufe stellen. Dagegen lässt sich sein Gebrauch nach Flückiger, zunächst

wohl als Volksmittel, in England bis in's 11. Jahrhundert zurückverfolgen. 1650 fanden die Blätter Aufnahme in die Londoner Pharmacopöe. Um seine Einführung in die Medicin machte sich besonders M. Withering in Birmingham verdient.

**Abstammung.** *Digitalis purpurea* L., Familie der Scrophulariaceae, Unterfamilie der Antirrhineae, einheimisch durch ganz Westeuropa bis Südkandinavien, besonders gern in Bergwäldern, seltener in der Ebene; häufig als Zierpflanze, seltener zu arzneilichem Gebrauche kultivirt. Die zweijährige Pflanze treibt im ersten Jahre eine grosse Rosette von bodenständigen Blättern. Im 2. Jahre entwickelt sich der bis 2 m hohe, meist einfache Stengel mit alternirenden Stengelblättern, und grosser einseitwendiger Traube, deren Blüthen von Deckblättern gestützt sind. Der 5theilige Kelch umschliesst eine bauchig glockige, oberhalb des Fruchtknotens eingeschnürte Korolle mit schiefer, fast zweilippigem Saum. Die didynamischen Staubgefässe sind der Kronröhre angedrückt und im Antherentheile paarweis genähert. Der ebenfalls angedrückte Griffel spaltet sich in zwei Narben. Frucht eine wandspaltig-zweiklappig aufspringende Kapsel mit zahlreichen Samen.

**Beschreibung.** Die Blätter sind eiförmig länglich, spitz, die untersten in einen langen, geflügelten Blattstiel verschmälert, die oberen am Stengel kurzgestielt oder sitzend, alle ungleich

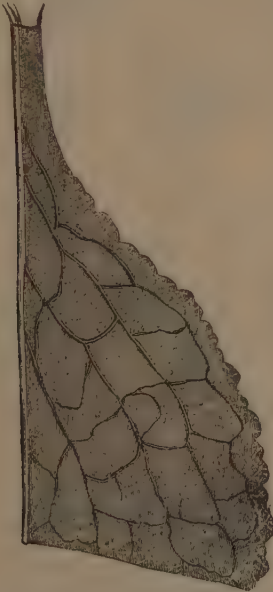


Fig. 197. Stück eines Fingerhutblattes, gegen das Licht gehalten, um zwischen den grösseren Adern das feine Netz zu zeigen.



Fig. 198. Fingerhutblatt von der Unterseite.  $\frac{1}{3}$ .

oder fast doppelt gekerbt mit einem kleinen hellen Drüsen auf der Spitze jedes Zahnes. Runzlig, oberseits dunkelgrün, flaumig, unterseits, besonders an den Nerven, deren Netz hier besonders deutlich hervortritt, weichfilzig. In der Kultur wird die Pflanze häufig kahl. Gegen das Licht gehalten, sieht man innerhalb dieses gröberen Netzes noch ein feineres, durchscheinendes. (Fig. 197.)

Die Zellen der Epidermis der Oberseite sind polygonal, die hier etwas spärlicher wie auf der Unterseite vorhandenen Spaltöffnungen sind verhältnissmässig schmal, die Epidermis der Unterseite zeigt im Umriss wellenförmige Zellen und zahlreiche, breitere

Spaltöffnungen. Die Haare bestehen aus bis 6zelligen Gliederhaaren, die an den Scheidewänden etwas angeschwollen, häufig collabirt und mit winzigen Wärzchen bedeckt sind. Hin und wieder haben solche Haare ein einzelliges Köpfchen. Daneben kommen kurzgestielte Drüsenhaare mit ein- oder zweizelligem Köpfchen vor. Krystalle fehlen. (Unterschied von den officinellen Solaneenblättern.) Palissadenparenchym und Mesophyll normal. (Fig. 199.)

Der frisch widerliche Geruch verschwindet beim Trocknen fast völlig, tritt aber beim Infusum sehr deutlich wieder hervor.

**Bestandtheile.** Die zahlreichen Angaben in der Litteratur über diesen Gegenstand geben wir in nachfolgender Sichtung wieder: 1845 isolirte Homolle das wirksame Princip des Fingerhuts und nannte es „*Digitalin*“. Dasselbe stellte sich jedoch als ein Gemenge heraus. 1872 machte Nativelle den Anspruch, reines krystall. Digitalin dargestellt zu haben. Auch dieses wurde als ein Gemenge erkannt. Nach Schmiede-



Fig. 199. Epidermis der Unterseite des Fingerhutblattes. (Nach Moeller.)

berg bestehen die Digitaline des Handels hauptsächlich aus 4 Körpern, die man also als wesentliche Bestandtheile des Digitalis bezeichnen kann.

1) Digitonin,  $C_{31}H_{53}O_{17}$  (?), dem Saponin nahestehend, ist an der Herzwirkung unbetheiligt. Die Wirkung der Digitalis wird bestimmt durch die nachfolgenden drei Substanzen (sub 2—4). 2) Digitalin,  $(C_8H_9O_2)_n$ , ein amorphes Glucosid, 3) Digitalein, ein amorphes, noch wenig bekanntes Glucosid, 4) Digitoxin  $C_{21}H_{32}O_7$  (?), eine krystallisirte, sehr stark wirkende Substanz.

Nach Kiliani (Archiv. Pharm. 1892, 260 und 1893, 448) sind ausser den von Schmiedeberg aufgeführten Substanzen mindestens noch zwei völlig amorphe Substanzen vorhanden. Er macht ferner folgende Angaben:

Das Digitonin-Schmiedeberg hat krystallwasserfrei die Zusammensetzung  $C_{27}H_{46}O_{14}$ ; es ist ein Glucosid und an der Herzwirkung unbetheiligt. — Das Digitalin-Schmiedeberg ist ein chemisches Individuum und besitzt in ausgesprochenem Maasse Herzwirkung. Formel:  $(C_8H_9O_2)_x$ . Es wurde noch nicht krystallisirt dargestellt.

Das Digitalein-Schmiedeberg ist ein Gemenge.

Das Digitoxin-Schmiedeberg eignet sich wegen seiner bedenklichen Nebenwirkung zur therapeutischen Anwendung nicht.



Alles was in den Preislisten als Digitalin angeboten wird, besteht aus Gemengen vielleicht ausser dem Kilianischen Präparat.

*Digitalinum amorphum gallicum* — Homolle et Quevenne besteht der Hauptsache nach aus Digitalin.

*Digitalinum amorphum germanicum* besteht aus Digitalein und Digitonin.

*Digitalinum crystall.* — Nativelle besteht vorwiegend aus Digitonin und Digitoxin.

*Digitalinum crystall.* — Merck, entspricht dem Nativelle'schen Präparat.

*Digitalinum verum* — Kiliani ist das oben beschriebene Glucosid.

Da diese Präparate in ihrer Wirkung höchst verschieden sind (die digitoxinhaltigen sind besonders toxisch), so erwächst für den Apotheker die Nothwendigkeit, mit dem Arzte Rücksprache zu nehmen, welches Präparat gemeint ist, falls einmal Digitalin verordnet werden sollte. Man beachte auch, dass sich Maximaldosen für diese Präparate aus den angeführten Gründen nicht geben lassen, und dass die einzig mögliche Prüfung im Thierversuch besteht, den lediglich der Pharmakologe ausführen kann.

Nach Kiliani (Arch. Pharm. 1895. 300) sind die Glucoside der Digitalisblätter von denen der Digitalissamen verschieden. Die Blätter z. B. enthalten weder Digitonin noch Digitalin, dagegen Digitoxin oder ein diesem ähnliches Glucosid. In den Samen dagegen wurde Digitoxin noch nicht nachgewiesen.

**Verwechslungen und Verfälschungen.** Die Blätter kultivirter Pflanzen, die das Arzneibuch verwirft, sind meist weniger behaart, oft sogar ganz kahl. Die Blätter von *Digitalis ambigua* Murray, die übrigens nach Paschkis den officinellen in Bezug auf Wirksamkeit gleichstehen, sind stiellos, schmaler (bis 6 cm breit), lang eiförmig, mehr zugespitzt, minder behaart, mit weniger stark hervortretendem Adernetz. Aehnlich sind die Blätter von *D. lutea* L. und *D. parviflora* Lam. Die Blätter von *Verbascum*-Arten haben Sternhaare, sie sind dicker und schmecken nicht bitter. Die von *Inula Conyza* DC. sind lebhaft grün, elliptisch, brüchig, spitzig, oberseits weichhaarig, unterseits dünnfilzig, gesägt oder ganzrandig. Innerhalb des groben Fasernetzes im durchfallenden Lichte kein feineres; kaum bitter.

Die Blätter von *Symphitum officinale* L. sind herablaufend, untere eilanzettförmig, in den Blattstiel verschmälert, obere lanzettlich, rauhaarig, ganzrandig, nicht bitter.

Die von *Teucrium Scorodonia* L. sind nicht filzig, gestielt und herzförmig.

**Zum Nachweis** der Folia Digitalis giebt die mikroskopische Untersuchung wichtige Anhaltspunkte: einzelne Haare mit den häufig collabirten Zellen sind auch im Pulver nicht schwer aufzufinden; wenn grössere Fragmente vorliegen, so ist im durchfallenden Lichte nach dem erwähnten feinen Adernetze zu suchen. Um das Pulver von dem Pulver der Folia Belladonnae oder Hyoscyami zu unterscheiden, ist die Abwesenheit von Krystallen in den Digitalisblättern im Auge zu behalten. — Eine Entscheidung in forensischen Fällen z. B. bringt nur die Abscheidung des Digitalins und dessen Verhalten gegen Schwefelsäure und Bromwasser.

**Anwendung.** Die Digitalis mindert den Blutumlauf und daher die Pulsfrequenz und Körperwärme, wirkt depressirend auf die Nerven der Geschlechtsorgane und vermehrt die Harnabsonderung. In grossen Gaben (schon 0,5 g) wirkt sie toxisch. Man wendet sie in Gaben von 0,03—0,1—0,2 g an bei entzündlichen Herzleiden, bei Hypertrophie und Erweiterung des Herzens, Schlagadergeschwülsten, bei Entzündungen der Hirnhäute und Brustorgane, bei Fiebern, Blutungen, Tuberculose, Wassersucht etc. Das von den Fingerhutblättern bereitete Infusum zeigt oft die unangenehme Eigenschaft zu gelatiniren. Nach Bernbeck hat das seinen Grund im Pectingehalte der Blätter, der besonders im ersten Jahre ein hoher ist, so dass das Gelatiniren bei der vorschriftsmässig von der blühenden Pflanze gesammelten Droge weit weniger zu befürchten ist. Von anderer Seite wird die Ursache des Gelatinirens in einem *Micrococcus* erblickt, der entstehende Schleim soll umgewandelte Cellulose sein.

## Folia Farfarae.

Huflattichblätter. Feuilles de tussilage ou de pas d'âne. Coltsfoot-leaves.

Die grundständigen, langgestielten, handgrossen Blätter der *Tussilago Farfara*. Von dem herzförmigen Grunde bis zu der kaum hervortretenden Spitze erreichen sie oft 1 dm Länge bei nicht geringerer Breite. Oberseits von dunkelgrüner Farbe, sind sie auf der Unterseite mit einem leicht ablösbaren, dichten, weissen Filze bedeckt, welcher aus sehr langen, dünnen, nicht verzweigten Haaren besteht. Geruch und Geschmack unbedeutend.



Fig. 200. Blühende Pflanze von *Tussilago Farfara* L.  
(Nach Baillon.)

**Geschichtliches.** Bei den Alten bereits als Hustenmittel (tussis, daher *Tussilago* bei Plinius) im Gebrauch. Der Name Huflattich (von der Form der Blätter) schon bei der heil. Hildegard und weit in Deutschland verbreitet.

**Abstammung und Beschreibung.** *Tussilago Farfara* L., Familie der Compositae, Unterfamilie der Tubuliflorae-Senecioneae, heimisch in den gemässigten und kalten Ländern der alten Welt und in Nordamerika eingebürgert, ist ein mit tiefgehendem, mehrköpfigem, unterirdische Ausläufer treibendem Rhizom ausdauerndes Kraut. Im ersten Frühjahr erscheinen die weissfilzigen, nur mit Schuppenblättern besetzten Blüthentriebe, die ein goldgelbes Blüthenköpfchen tragen. (Fig. 200.) Nach der Blüthezeit entwickeln sich die grundständigen Laubblätter. Diese sind gross, langgestielt, herzförmig rundlich, winkelig, gezähnt, die Zähne rothbraun, knorpelig. Oberseits kahl, sind sie, wenigstens in der Jugend, unterseits von langen Haaren filzig. Die Haare bestehen aus einer Anzahl kürzerer, etwas angeschwollener Zellen, an die sich eine dünnere, am Grunde ebenfalls angeschwollene, ausserordentlich lange Endzelle anschliesst.

Die Epidermiszellen der Unterseite haben stark gewellte Wände.

Auf dem Querschnitt schliesst sich an eine 3fache Schicht von Palissadenzellen ein aussergewöhnlich lockeres Parenchym, das weite Maschen bildet, die auf durchsichtig gemachten Stücken der Droge sehr deutlich hervortreten. (Fig. 201.) Der Blattstiel

zeigt unter der Epidermis sehr ausgeprägtes Kollenchym, bei dem besonders die Tangentialwände stark verdickt sind.

Man sammelt sie im Mai und Juni, 5–6 Th. frische geben 1 Th. trockne.

**Bestandtheile.** Bonduvant fand 1887 eine geringe Menge ätherischen Oeles, 2,63 Proc. eines mit Aether extrahirbaren glykosidischen Bitterstoffes, ferner kautschukartige Substanz, Dextrin, Schleim, Gallussäure und 6,21 Proc. eiweissartige Materie. Die Asche betrug 17,10 Proc. der trocknen Blätter und enthielt Chloride, Karbonate, Phosphate und Silicate von Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium.

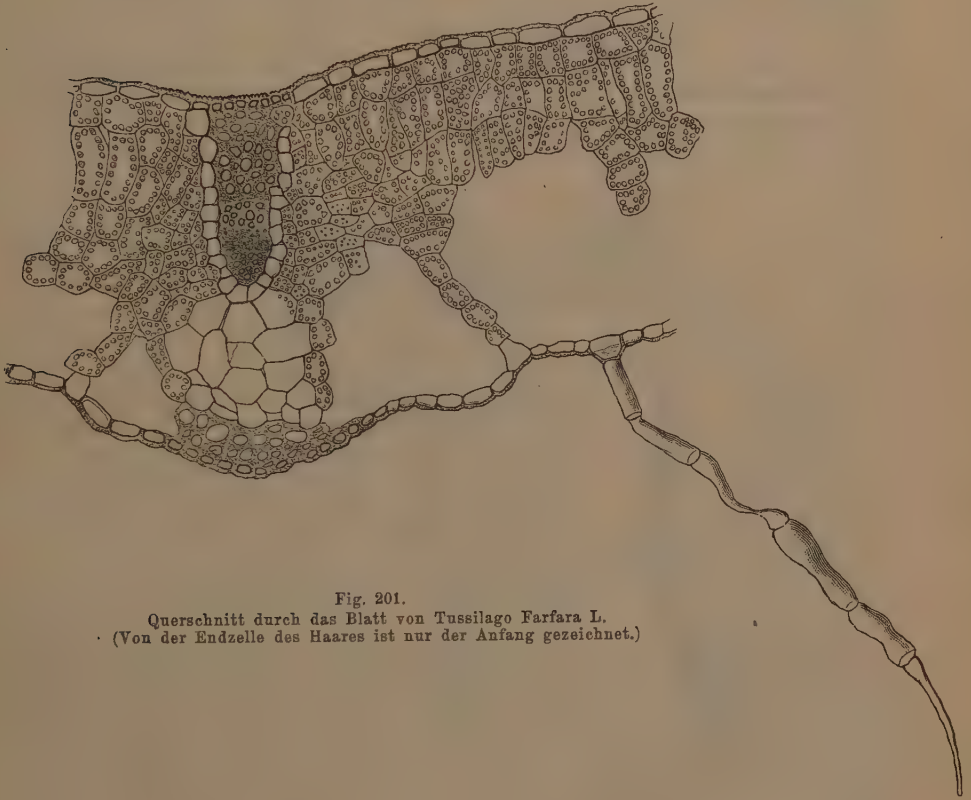


Fig. 201.

Querschnitt durch das Blatt von *Tussilago Farfara* L.  
(Von der Endzelle des Haares ist nur der Anfang gezeichnet.)

**Verwechslungen.** Die Blätter von *Petasites officinalis* Moench haben bis 60 cm im Durchmesser, sie sind kaum eckig, die von *Petasites tomentosus* DC. sind nierenförmig, auf der Unterseite schneeweiss-filzig. Beide sind den Huflattichblättern ähnlich gebaut, doch haben sie nur eine Schicht von Palissadenzellen. Die Blätter der Klette, *Lappa officinalis* All. und *L. tomentosa* Link. sind meist oval herzförmig, zugespitzt, klein gezähnt, auf der unteren Fläche mit hervortretenden Nerven.

**Anwendung.** Die Huflattichblätter sind in Folge ihres Schleimgehaltes ein beliebtes Hustenmittel.



## Folia Jaborandi.

Jaborandiblätter. Folia Pilocarpi. Jaborandi. Janguarandy. Javarandy.

Die langgestielten, meist ganz kahlen Fiederblätter des *Pilocarpus pennatifolius*. Sie bestehen aus 2 oder 3, seltener 4 sitzenden oder kurzgestielten Jochen derb lederartiger, ganzrandiger Fiederblättchen und 1 unpaarigen Endblatte, welches von einem bis 3 cm langen Stiele getragen wird. Die Fiederblättchen sind lanzettlich oder oval, vorn stumpf oder ausgerandet, bis 16 cm lang und 4 bis 7 cm breit. Das Blattgewebe lässt äusserst zahlreiche, durchscheinende Oelräume erkennen; Geschmack scharf.



Fig. 202. Fol. Jaborandi. Theilblättchen desselben Blattes, um die Verschiedenheiten der Form zu zeigen.  $\frac{1}{2}$ .

**Geschichtliches.** Unter dem Namen *Jaborandi* u. s. w. (s. o.) werden in Südamerika eine Anzahl Pflanzen medicinisch verwendet, die verschiedenen Familien: Scrophulariaceae, Piperaceae, Rutaceae angehören (Flückiger; Pharmakognosie, Encyclopädie d. ges. Ph. Bd. V, 358). Jaborandi, zunächst von Piperaceen, ist seit der Mitte des 17. Jahrhunderts in Europa bekannt. Auf die officinelle Droge lenkte zuerst Dr. Continho aus Pernambuco die Aufmerksamkeit. Hardy entdeckte darin 1875 das Alkaloïd Pilocarpin, nachdem Rabuteau bereits ätherisches Oel aufgefunden hatte.

**Abstammung.** *Pilocarpus pennatifolius* Lemaire (Familie der Ruaceae, Unterfamilie der Cusparieae), ein Strauch mit rothgelb behaarten Zweigen und in dichten, endständigen Trauben stehenden, rothbraunen Blüten mit lederigen, spitzlanzettlichen Kronblättern ist in den östlichen Provinzen Brasiliens heimisch. Er liefert die officinelle Droge, Jaborandi v. Pernambuco. Vielleicht sind dabei auch die in Südbrasilien wachsenden *P. pauciflorus* St. Hilaire und *P. Selloanus* Engler betheiligt. Auf Grund seiner Untersuchung der officinellen Blätter glaubte Poehl (1879) dieselben von einer besonderen Art *P. officinalis* Poehl ableiten zu sollen, die aber nach Flückiger nur eine unerheblich abweichende Form von *P. pennatifolius* sein dürfte. Neuerdings (1892) ist die Stammpflanze der officinellen Droge wieder von Holmes als besondere Art: *P. Jaborandi*, beschrieben.

**Beschreibung.** Die Blätter sind gegenständig, abwechselnd oder zu 3 im Wirtel gestellt, bis 50 cm lang, unpaarig gefiedert, die einzelnen Fiederblättchen, die die Droge bilden, ganzrandig, oberseits kahl, unterseits schwach behaart, wovon aber an der trockenen Droge wenig mehr zu sehen ist, mit vielen durchscheinenden Punkten, der rothbraune Mittelnerv tritt unterseits stark hervor; ihm entspricht auf der Oberseite eine schwache Rinne; von ihm entspringen

fast unter rechtem Winkel Sekundärnerven, die am Rande anastomosiren; die von diesen entspringenden Tertiärnerven füllen die Zwischenräume mit ziemlich weiten Maschen. Die Gestalt der Blättchen ist eine ziemlich wechselnde, entweder sind sie lanzettlich, oben stumpf oder ausgerandet, bis 16 cm lang, bis 7 cm breit, oder kürzer, breit oval und dann vorn tief ausgerandet. Beide Formen finden sich an demselben Blatt. (Fig. 202.)

Die Epidermis der Oberseite trägt eine sehr starke, wellig streifige Cuticula. An die Epidermis schliesst sich eine einfache Schicht ziemlich kurzer Palissadenzellen und an diese ein lockeres Mesophyll. Die Zellen der Epidermis der Unterseite, die übrigens allein Spaltöffnungen zeigt, sind etwas kleiner wie die der Oberseite, ihre Cuticula ist gekörnt. Im Mesophyll sind ansehnliche, lysigene Oelbehälter, die durchscheinenden Punkte, welche Drusen von Kalkoxalat enthalten. (Fig. 203.)

Die Handelswaare ist oft von brauner Farbe, ohne dass dadurch die Wirksamkeit beeinflusst zu werden scheint und stark mit Stielen vermengt, die vor der Benutzung auszulesen sind. Der Geschmack ist scharf aromatisch. Beim Kauen verursachen sie zunächst ein Brennen am vorderen Theil der Zunge, dann anhaltende Speichelabsonderung.

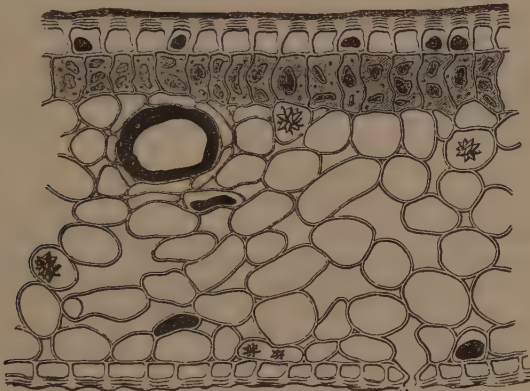


Fig. 203. Querschnitt durch ein Jaborandiblatt.

**Bestandtheile.** Die Jaborandiblätter enthalten 0,4–0,56 Proc. eines ätherischen Oeles, das ungemein kräftig riecht. Spez. Gewicht 0,875, Siedepunkt 180–190°. Die bei mehr als 260° übergehenden Antheile enthalten einen festen, paraffinartigen Körper. Nach Hardy besteht er hauptsächlich aus Pilocarpin, einem Terpen; Poehl hat darin einen Körper aufgefunden, den er für Carven hält. Der medicinisch wichtigste Bestandtheil ist das Alkaloid Pilocarpin, das zu 0,159–1,97 Proc. (Poehl) darin enthalten ist; ferner sind noch folgende Alkaloide darin aufgefunden: Jaborin, wahrscheinlich dem Pilocarpin isomer, Pilocarpidin  $C_{10}H_{14}N_2O_2$ , Jaboridin  $C_{10}H_{12}N_2O_3$ , wahrscheinlich identisch mit Jaborandin. Jaborin wirkt ähnlich wie Atropin, während die Wirkung des Pilocarpidins der des Pilocarpins, welches als methylirtes Pilocarpidin anzusehen ist, gleicht. Diese Alkaloide sollen ausser in den officinellen Jaborandiblättern auch in denen von *Piper reticulatum* und anderen Arten von *Piper* aufgefunden sein. Es scheint, als ob jüngere Blätter reicher an Pilocarpin sind, wie ältere. (Vgl. auch *Pilocarpinum hydrochloricum*.)

**Verwechslungen und Verfälschungen,** besonders mit anderen Jaborandisorten sind nicht unmöglich, aber durch eine genaue und aufmerksame Betrachtung und Untersuchung leicht zu vermeiden. 1881 tauchten falsche Jaborandiblätter auf, die nach Tschirch mit Wahrscheinlichkeit ebenfalls von einer Rutacee abstammten (Pharm. Ztg. 1881 S. 306), ebenso 1893 solche einer *Xanthoxylum* art.

**Anwendung.** Die Anwendung der Jaborandiblätter als schweisstreibendes Mittel im Theeaufguss ist von der des Pilocarpins so ziemlich verdrängt worden. Die Dosis würde etwa 6 g und 12 g für den Tag betragen.

## Folia Juglandis.

**Wallnussblätter.** Feuilles de noyer. Walnut-tree-leaves.

Von *Juglans regia*. Der bis 3 dm lange Blattstiel ist mit 1 bis 4, am gewöhnlichsten mit 3 Paaren nicht genau gegenüberstehender Fiederblätter und einem gewöhnlich grösseren Endblatte besetzt. Die ersteren erreichen 15 cm Länge und über 5 cm Breite; alle Blättchen sind ganzrandig, eiförmig, kahl, im durchfallenden Lichte nicht punktirt. Geschmack kratzend, kaum aromatisch.

Wallnussblätter dürfen nicht schwärzlich aussehen.

**Geschichtliches.** Die Wallnuss, *Jovis glans*, wird schon von Plinius und Dioscorides erwähnt. Die arabischen Aerzte benutzten die Blätter, und in dem Capitulare Karl des Grossen finden „Nucarii“ Erwähnung. Der Name Wallnuss bedeutet wälsche Nuss, wegen ihrer Herkunft.

**Abstammung.** Der Wallnussbaum, *Juglans regia* L., ist ein etwa 20 Meter hoher Baum der Familie der Juglandaceae. Die männlichen Blüthen bilden Kätzchen, die weiblichen stehen in kleinen Büscheln zusammen. Die Blätter sind wechselständig und unpaarig gefiedert.

Der ursprünglich in Vorderasien, vielleicht auch in Griechenland einheimische Baum ist jetzt durch fast ganz Europa verbreitet.

**Beschreibung.** Die von dem Arzneibuch gegebene Beschreibung kann noch in etwas erweitert werden. Die Fiederblättchen kommen auch zu 5 und 6 Paaren, wenn auch nicht häufig vor. Diese variiren mitunter in Form und Farbe. Sie sind dann mehr rundlich, auch eingeschnitten oder gefleckt und weissrandig.

Die Fiederblätter sind derb und meist mit einer Spitze versehen. Der Rand ist oft schwach geschweift. Das grosse Endblatt wird bis 2 dm lang und 1 dm breit. Nur dieses ist langgestielt. Die seitlichen Blätter nehmen nach der Basis des Blattstieles gleichmässig an Grösse ab.

Die Blattfläche ist zwar kahl, aber in den Nervenwinkeln der Unterseite stehen zu Büscheln vereinigte, kegelförmige, einzellige Haare, welche älteren Blättern jedoch fehlen. Die Unterseite jüngerer Blätter ist mit hellgelben Drüsen besetzt.

Die Nervatur besteht aus meist 12 Seitennerven, die vom Mittelnerv in einem halben rechten Winkel abgehen und unter sich durch kleine Quernerven verbunden sind. Die Unterseite lässt die Nervatur deutlicher als die Oberseite hervortreten.

Frische Blätter riechen balsamisch und schmecken herbe, getrocknete verlieren den Geruch fast ganz und schmecken aromatisch kratzend.

**Handelswaare.** Wallnussblätter werden hauptsächlich im Saalthal, bei Nürnberg und in Böhmen gesammelt. Die ersteren Gegenden liefern den Hauptbedarf. Die Produktion ist ausserordentlich ungleichmässig und schwankt in einzelnen Jahren wohl zwischen 1000 und 10 000 Kilo trockener Waare.

**Anatomie.** Der Querschnitt des Blattes bietet keine besonderen Eigenthümlichkeiten, doch sind die einzelligen Haare in den Nervenwinkeln und grosse Oxalatdrüsen im Mesophyll recht charakteristisch; dagegen ist der des Stieles der Fiederblättchen charakteristisch.

Derselbe zeigt einen centralen Holzkörper, der halbmondförmig oder verschoben halbmondförmig gestaltet ist. In der Mitte desselben liegt eine deutliche Markpartie aus rundlichen parenchymatischen Zellen. Eben solche Zellen umgeben ihn, eine breite Rindenpartie bildend.



Die Stielchen lassen sich leicht schneiden und zeigen, in Bleichwasser gelegt, jene Verhältnisse sehr deutlich.

Als **Bestandtheile** der Wallnussblätter ist bis jetzt nur ein Alkaloid Juglandin (Tanret 1876), Juglon als Hydrojuglon, Inosit und etwas ätherisches Öl aufgefunden. Ersteres ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich und krystallisirbar. Inosit, sog. Muskelzucker, ist in Wasser löslich, in Aether und Alkohol nicht und krystallisirt in Tafeln.

Inosit, Phaseomannit oder Nucit ist keine Zuckerart, wie früher angenommen wurde, sondern Hexahydroxylbenzol,  $C_6H_6(OH)_6$ . Er reducirt alkalisches Kupfer-tartrat nicht.

Das Juglon zersetzt sich unter Schwärzung leicht an der Luft, und scheint das Schwarzwerden der unvorsichtig getrockneten Blätter zu bedingen.

**Verwechselungen.** Die Blätter der bei uns hie und da angepflanzten *Juglans cinerea*, der Butternuss Nordamerikas, unterscheiden sich leicht durch den stumpf gesägten Rand.

**Aufbewahrung.** Die im Juni zu sammelnden Blätter werden rasch in der Sonne getrocknet und in Blechgefäßen aufbewahrt. 3 Theile geben 1 Theil trockene.

**Anwendung.** Diese lange vernachlässigte Droge ist neuerdings wieder als Specificum gegen skrophulöse Leiden in Aufnahme gekommen.

Bei Karbunkeln werden Abkochungen zu Umschlägen und Extraktlösungen zu Einspritzungen verwendet.

Die Anwendung bei tuberkulösen Erkrankungen wird von einigen Aerzten empfohlen.

Ausserdem dienen die Blätter zur Vertilgung von Ungeziefer und als Material zum Färben.

## Folia Malvae.

**Malvenblätter.** Käsepappel. Rosspappel. Herba Malvae. Feuilles de mauve.  
Mallow-leaves.

Von *Malva vulgaris* und *Malva silvestris*. Die Blätter der ersteren im Umrisse annähernd kreisrund, bis 8 cm im Durchmesser, oder mehr nierenförmig, am Grunde tief ausgeschnitten, sehr langgestielt, der ungleich gesägt-gekerbte Rand undeutlich gelappt. Die gewöhnlich grösseren Blätter der zweiten Art am Grunde weniger tief ausgeschnitten, besonders die obersten Stengelblätter breit, fünflappig oder dreilappig.

Die Blätter beider Arten sind von schleimigem Geschmacke.

**Geschichtliches.** Bereits Plinius kennt die Malvenblätter und empfiehlt sie als Gemüse. In Deutschland erwähnt sie die heil. Hildegard im 12. Jahrhundert. (Vgl. *Flores Malvae*.)

**Abstammung.** *Malva vulgaris* Fries (*M. neglecta* Wallr., *M. littoralis* Detharding, *M. rotundifolia* auct., *Althaea vulgaris* Atfield) wird bis 0,5 m hoch und hat hellrosenrothe oder fast weisse Blumenblätter, die tief ausgerandet und 2—3mal länger als der Kelch sind.

*Malva silvestris* L. (*Althaea silvestris* Atfield) dagegen wird meterhoch und hat hellpurpurrothe Kronblätter mit dunklen Streifen. Ihre Länge übertrifft die des Kelches 3—4mal.

Die genannten Arten sind durch fast ganz Europa und Mittelasien einheimisch, neuerdings auch in Nord-Amerika eingewandert.

**Beschreibung.** Die Blätter von *Malva vulgaris* Fries sind fast kreisrund oder nierenförmig und besonders charakterisirt durch den tiefen Ausschnitt am

Grunde und den 4 bis 5 mal den Längsdurchmesser des Blattes übertreffenden Stiel. Der Querdurchmesser beträgt 4 bis 8 cm.

Durch ganz seichte Einschnitte erscheint die Blattspreite schwach 5 bis 7-lappig. Der Rand ist ungleichmässig gekerbt bis gesägt. (Fig. 204v.)

Die allen Malvaceenblättern eigenthümlichen Stern- oder Büschelhaare (cf. Fol. Althaeae) sind spärlich entwickelt und bestehen aus Gruppen von wenigen, meist 3, einzelligen Haaren.

Die Blätter der *Malva silvestris* L. bestehen aus 2 Formen. Erstens aus solchen, bei denen die Blattspreite durch bis auf  $\frac{1}{3}$  derselben hinabreichende Einschnitte 5 bis 7lappig geworden ist. Die einzelnen Lappen sind rundlich, oder mehr spitz, Fig. 204s. Die zweite Blattform, die sich an den unteren Stengelblättern findet, ist von der Form der Blätter von *M. vulgaris* nur durch ihre Grösse und den verhältnissmässig kürzeren Stiel unterschieden.

Der Rand ist in allen Fällen unregelmässig gekerbt oder grobgesägt.

Die Behaarung, welche aus meist 6armigen Sternhaaren besteht, ist stärker als bei *M. vulgaris*.

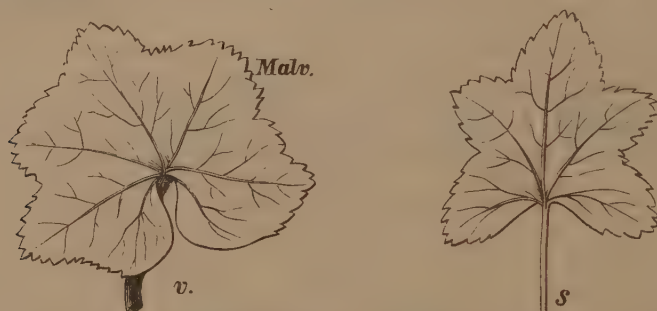


Fig. 204. v. Blatt von *Malva vulgaris* Fries. s von *Malva silvestris* L. (Verkleinert.)

**Handelssorten.** *Malva vulgaris* wird im grösseren Maasstabe in Belgien und Ungarn (Sassin) angebaut und von dort ausgeführt. Die Belgische Waare zeichnet sich durch ausserordentlich gross entwickelte Blätter aus.

Kleine Mengen wildgewachsener Blätter kommen aus der Nürnberger Gegend und Schweinfurt, sowie aus Thüringen (Dorndorf), doch sind diese Sammlungen für den Markt ohne Bedeutung.

**Chemie.** Ausser Schleim und etwas Gerbstoff enthalten die Blätter keine wirksamen Bestandtheile.

**Verwechslungen.** Verwechslungen mit anderen Malvaceenblättern sind durch deren handförmige Theilung ausgeschlossen.

*Malva mauritiana*, die hie und da aus Gärten verwildert ist, lässt sich an den Blättern nicht erkennen und würde deren Beimischung auch ohne Nachtheil sein. Blätter anderer Pflanzen kennzeichnen sich durch das Fehlen der Sternhaare, die durch Abschaben leicht zu erhalten, und zu erkennen sind.

**Anwendung.** Die Malvenblätter finden wegen ihres Gehaltes an Schleim Anwendung zu erweichenden Umschlägen, Species emollientes des Arzneibuches.

Man sammelt die Blätter im Juni und Juli, 6 Theile geben 1 Theil trockene.

## Folia Melissae.

**Melissenblätter.** Citronen-Melissenblätter. *Herba Melissae citratae*.

*Feuilles de mélisse citronelle.* Balm.

Von Kulturformen der *Melissa officinalis*. Breit eiförmige oder herzförmige, stumpf zugespitzte, dünne, kahle oder nur unterseits schwach flaumige Blätter von höchstens 4 cm Länge und 3 cm Breite, am Rande jeder Hälfte der Blattspreite mit 5 bis 10 rundlichen Kerbzähnen.

**Geschichtliches.** Die Melisse fand schon bei den Alten medicinische Verwendung (Plinius, XXI) und ist jedenfalls schon früh nach Deutschland eingeführt, doch lässt sie sich bei den alten Botanikern meist nicht sicher nachweisen, da man sie mit anderen Labiaten (*Leonurus*, *Melittis*, *Nepeta*, auch wohl *Lamium*) zusammenwarf. 1521 wird *Aqua Melissae* genannt, 1522 *Herba Melissae*. Der Name ist das griechische μέλισσα, die Biene.

**Abstammung.** *Melissa officinalis* L. (Familie der Labiatae, Unterfamilie der Satureineae), ein aufrechtes, ästiges Kraut vom gewöhnlichen Habitus der Labiaten, Blüten in blattwinkelständigen Quirlen, halbirt und einseitswendig, mit eiförmigen Deckblättern, Blumenkrone zuerst gelblich, dann weiss, ist heimisch in den Mittelmeerländern und Kasasien, wird in Deutschland häufig als Bienenfutter und zum Arzneigebrauch kultivirt.

**Beschreibung.** Die Blätter sind langstielig, breit ei- oder herzförmig, bis 4 cm lang, stumpf, in der Blütenregion in den Blattstiel verschmälert, grob gesägt. (Fig. 205.) Die Angabe des Arzneibuches, dass die Melissenblätter kahl oder nur unterseits flaumhaarig sind, ist nicht recht zutreffend; es lassen sich folgende Haargebilde u. s. w. unterscheiden. 1) Auf beiden Seiten kegelförmige, kurze, höchstens 2zellige Haare mit stark warziger Oberfläche, die für die Melisse recht charakteristisch sind. 2) Auf der Unterseite 4 bis 6zellige Haare, deren untere Zellen feinwarzig sind. 3) Ebenfalls auf der Unterseite Oeldrüsen mit 4 bis 8zelligem Kopf auf kurzem Stiel, die Träger des ätherischen Oeles, sowie 2zellige Drüsenhaare. Spaltöffnungen finden sich nur auf der Unterseite. Der Geruch ist schwach, aber sehr angenehm citronenartig. Die Blätter werden zur Blüthezeit von kultivirten Pflanzen gesammelt, getrocknet und sollten nicht länger als ein Jahr in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sich das Aroma mit der Zeit merklich verliert. 4 Th. frische geben 1 Th. trockene.

**Bestandtheile.** 0,1 bis 0,25 Proc. ätherisches Oel, Gerbstoff, bitterer Extraktivstoff, Harz, Schleim.

**Verwechslungen.** Die ähnlich riechenden Blätter der *Nepeta Cataria* L. var. *citriodora* sind beiderseits weichhaarig, unterseits sogar filzig und breiter, die von *Dracocephalum moldavica* L. sind länglich-lanzettförmig mit breiter Basis, tief und stumpf gesägt. Die in Südeuropa wachsende *Melissa officinalis* L., var. *hirsuta* Benth. hat grössere, herzförmige, zottig behaarte Blätter von schwächerem Geruch.

**Anwendung.** Zu Extr. Melissae, Spir. Melissae und als Volksmittel im Theeaufguss.



Fig. 205.  
Blatt von *Melissa officinalis*.



## Folia Menthae piperitae.

**Pfefferminzblätter. Pfefferminzthee. Menthe poivrée. Menthe anglaise. Peppermint.**

Von *Mentha piperita*. Spitz eiförmige, kurzgestielte, bis 7 cm lange, besonders gegen die Spitze hin scharf gesägte Blätter, welche von einem starken Mittelnerv durchzogen und meist kahl sind. Von kräftigem, eigenartigem Geschmacke.

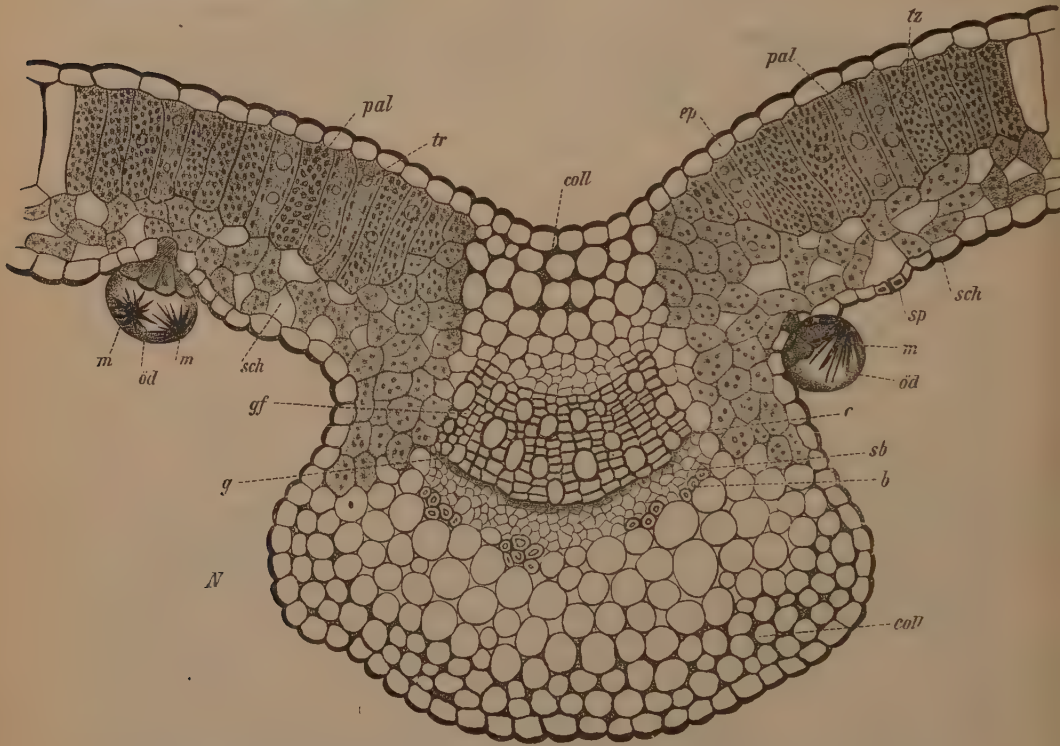


Fig. 206. Querschnitt durch ein Pfefferminzblatt. N Mittelnerv. gf Gefäßbündel. c Cambium. sb Siebtheil. g Gefäßtheil. b Bastzellen. coll Collenchym. ep Epidermis. pal Palissadengewebe. sch Schwammparenchym. sp Spaltöffnung. od Oeldrüsen mit Krystallgruppen m. (Nach Tschirch.)

**Geschichtliches.** Die erste Erwähnung der Pfefferminze ist von Ray 1696, der die Pflanze von Hertfordshire erhalten hatte; im Laufe des 18. Jahrhunderts wurde sie in Deutschland eingeführt. — Den Chinesen scheint Pfefferminze schon viel länger bekannt gewesen zu sein.

**Abstammung.** Die Botaniker neigen der Ansicht zu, dass es eine botanische Art *Mentha piperita* nicht giebt, sondern dass vielmehr mehrere *Mentha*-Arten unter Umständen, die nicht bekannt sind, den charakteristischen Pfefferminzgeruch in besonders hohem Maasse entwickeln, indem sie in ihrem ätherischen Oel einen besonders hohen Gehalt an Menthol besitzen. Als solche Centren, wo Pfefferminzen entstanden sind, ist einerseits England anzunehmen, von wo sich die Kultur nach Deutschland (Cölleda, Aken, Neudorf, Ringleben, Gebesee), Frankreich, Russland, Amerika (seit etwa 50 Jahren in Massachusetts, Ohio,

Ober-Canada, Michigan, New-York) u. s. w. verbreitet hat und andererseits China und Japan. Von der in den erstgenannten Ländern kultivierten Pfefferminze nimmt man an, dass sie eine Kulturform der *Mentha aquatica* L. (hirsuta L.) oder der *M. silvestris* L. (viridis L.) sei, doch vertritt neuerdings Tschirch die Ansicht, dass diese Pfefferminze eine gute Art sei. Die japanische Pfefferminze ist nach Holmes *Mentha arvensis* var. *glabrata* und var. *piperascens* (nach Möller *M. aquatica* L.), ebenso die chinesische. Der letzteren steht in Nordamerika *Mentha canadensis* sehr nahe, die von den Indianern an Stelle der echten Pfefferminze verwendet wird.

**Beschreibung.** Die Blätter sind bis 8 cm lang, länglich eiförmig oder länglich lanzettlich, scharf zugespitzt, ungleich gesägt, mit 1 cm langem Stiel, oberseits dunkelgrün, unterseits heller, kahl oder nur an den Nerven behaart, mit zahlreichen Oeldrüsen. Der Bau der Pfefferminzblätter bietet wenig Charakteristisches. Die nicht immer vorkommenden Haare bestehen aus 4—8 Zellen mit etwas warziger Membran, ferner kommen kleine Drüsenhaare mit 1- oder

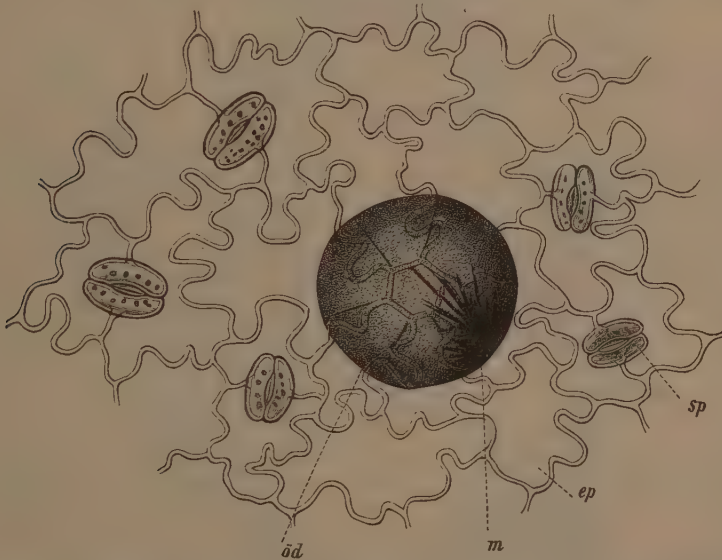


Fig. 207. Epidermis eines Pfefferminzblattes. ep Zellen der Epidermis. sp. Spaltöffnungen. *ad* Oeldrüse. *m* Oeldrüse mit Krystallgruppe. (Nach Tschirch.)

2zelligem Kopf vor und in grosser Menge ansehnliche Drüsenhaare mit meist 8zelligem Kopf, die Träger des ätherischen Oeles. Im Inhalt dieser letzteren Drüsen findet man häufig Krystalle, die aber nach den Untersuchungen Schwenk's nicht aus reinem Menthol bestehen, wie man bisher auf Grund der Angaben Tschirch's annahm. Diese Krystalle sind für die Pfefferminze einigermaassen charakteristisch, kommen ihr aber nach Schwenk nicht ausschliesslich zu, da er sie auch bei *Mentha aquatica* L. auffand.

Als die besten Blätter gelten die von der blühenden Pflanze gesammelten, doch ist es gebräuchlich in den Kulturen, mehrere Schnitte zu machen. Man trocknet sie dann am schattigen Ort und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen auf. Ein zu langsames Trocknen ist von ungünstigem Einfluss auf die Beschaffenheit des Oeles. 5 Th. frische Blätter geben 1 Th. trockne.

**Verwechslungen.** Da die Pfefferminzblätter in Kulturen gewonnen werden, so sind Verwechslungen nicht besonders wahrscheinlich. Doch unterscheiden sich die Blätter verwandter Menthen folgendermaassen:

*Mentha viridis* L. (*M. silvestris* L. b. *lanceolata* Rehb. fil.) Blätter ungestielt, ganz glatt. *Mentha silvestris* L. Blätter fast ungestielt, unterseits weissfilzig. *Mentha aquatica* L. (*M. hirsuta* L.) Blätter eirund oder elliptisch, rauh behaart. *Mentha gentilis* L. Blätter ungestielt, mehr eiförmig, fein behaart.

Der pharmaceutisch wichtige **Bestandtheil** ist das ätherische Oel, von dem frische Blätter 0,3 Proc., trockene 1,0—1,25 Proc. (Schimmel & Co.), englische 2,5 Proc. (Hager) enthalten.

**Anwendung.** Als Stimulans, Carminativum und Stomachicum im Theeaufguss, oder als Pulver. Ausser zur Darstellung des ätherischen Oels dient die Droge zur Bereitung des Sirupus Menthae.

## Folia Nicotianae.

**Tabakblätter. Herba Tabaci. Herba Nicotianae virginianae. Tabac. Tobacco-leaves.**

Die mittelgrossen Blätter der *Nicotiana Tabacum*, an der Luft ohne weitere Behandlung getrocknet. Sie sind braun, spitz lanzettlich oder elliptisch, ganzrandig in den Blattstiel herablaufend. Von widerlichem, scharfem Geschmacke und eigenartigem Geruche.



Fig. 208.  
*Nicotiana glauca* L.,  
 $\frac{1}{15}$  nat. Gr.

**Geschichtliches.** Die Spanier trafen 1492 zuerst den Tabak auf Cuba und lernten ihn zunächst als Genussmittel kennen; das Wort Tabaco fanden die Spanier zwischen 1514 und 1525 als Bezeichnung für die Pfeife im Gebrauch, aus der man die Blätter rauchte. 1518 schickte der Mönch Romano Pane Tabaksamen an Karl V., 1560 brachte dieselben Jean Nicot, Sieur de Villemain, aber nicht als erster, nach Paris, ihm zu Ehren benannte Linné die Pflanze. Sehr bald nach der Entdeckung lernte man auch die medicinischen Eigenschaften der Pflanze kennen: Monardes, 1571, handelt ausführlich darüber.

**Abstammung.** *Nicotiana glauca* L. (Familie der Solanaceae, Unterfamilie der Cestrineae) von bekanntem Aussehen, (Fig. 208) im tropischen Amerika heimisch (von André in Ecuador bei Saint Nicolas am Vulkan Cuzarazon wild gefunden) und über die ganze kultivirte und unkultivirte Erde angepflanzt, liefert die Droge des Arzneibuches. Zur Verwendung sind nur die einfach getrockneten, rohen, sogen. virginian-



schen Tabakblätter geeignet, da der fertige Rauchtobak durch allerlei Zusätze zu sehr verändert worden ist. Da der Tabak in fast ganz Deutschland gebaut wird, so erscheint es naheliegend, dass der Apotheker seinen Vorrath selber trocknet und es würde der Wortlaut des Arzneibuches dem nicht widerstreiten; es sei aber darauf aufmerksam gemacht, dass in Deutschland gezogener Tabak oft sehr viel mehr Nicotin enthält, also viel giftiger ist, als in Amerika gezogener.

Der **Beschreibung** des Arzneibuches wäre hinzuzufügen, dass die Blätter drüsig behaart sind und durchaus nicht immer in den Stiel herablaufend, sondern einerseits auch gestielt, andererseits auch stengelumfassend vorkommen. Die Epidermis der Oberseite zeigt schwach wellig konturirte Zellen, die der Unterseite sind stärker gebuchtet; auf beiden Seiten finden sich mehrzellige, spitzendigende Haare und ähnliche mit einem



Fig. 209. Querschnitt durch einen Sekundärnerven des Tabakblattes. 100 mal vergr.  
epo Epidermis der Oberseite. p Palissadenschicht. m Schwammparenchym. epi Epidermis der Unterseite.  
k Krystallsandzellen. dh Drüsenhaare. h einfache und ästige Gliedhaare. g Gefässbündel mit strahlig  
angeordneten Tracheen, umgeben von den Collenchymsträngen c. (Nach Moeller.)

Drüsenköpfchen abschliessende. Die Palissadenschicht ist einfach oder doppelt, das Schwammparenchym aus sternförmig verästelten Zellen zusammengesetzt. Zahlreiche Zellen enthalten Krystallsand von Kalkoxalat (vgl. Fol. Belladonnae). Die Gefässbündel zeichnen sich durch stark entwickelten Holztheil aus, Bastfasern kommen nur in den stärksten Rippen vor. (Fig. 209.)

**Bestandtheile.** Die Tabaksblätter enthalten 17—30 Proc. Asche, nach Kissling im Durchschnitt aus 63 Analysen 17,2 Proc., die aus  $5,0 \text{ K}_2\text{O}$ ,  $0,6 \text{ Na}_2\text{O}$ ,  $6,2 \text{ CaO}$ ,  $1,3 \text{ MgO}$ ,  $0,3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ,  $0,8 \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $1,0 \text{ SO}_3$ ,  $1,0 \text{ SiO}_2$ ,  $1,2 \text{ Cl}$  bestand. Ferner enthalten sie Chlorophyll, Stärke, Gummi (0,2—1,0 Proc.), Eiweissstoffe (1,3 Proc.), Calciumoxalat, auch Aepfel- und Citronensäure (10—14 Proc.), Essigsäure, aromatische Stoffe und Nicotin.

Das letztere,  $C_{10}H_{11}N_2$ , 1828 von Posselt und Reimann isolirt, ein sehr giftiges Alkaloid, bildet in reinem Zustande ein schweres, farbloses alkalisches Oel von charakteristischem Geruch und Geschmack. Spez. Gewicht 1,033 bei 4°. Löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und fetten Oelen, löslich in 40 Th. Terpentinöl. Im Tabak ist es in ausserordentlich wechselnden Mengen enthalten, es sind Mengen von 0,6–9,0 Proc. gefunden worden; s. fand Kissling in Ohio 0,68 Proc., Maryland 1,26 Proc., Elsässer 1,5 Proc., Brasil 2,0 Proc., Havanna 2,5 Proc., Sumatra 4,12 Proc., Virginia 4,5 Proc., Nessler in Havanna 0,62 Proc., Portorico 1,2 Proc., Badischem Unterländer 3,36 Proc. Durch die Zubereitung der Blätter als Rauch- etc. Tabak (Fermentation) wird in den meisten Fällen der Nicotiningehalt sehr vermindert.

**Verwechslungen** könnten vorkommen mit den Blättern einiger anderer Nicotianaarten: *Nicotiana macrophylla* Lehm. (k. Tabacum var. macrophylla Dunal), die den Maryland-Tabak liefert, und breitere Blätter hat und *Nicotiana rustica* L., die kleinere eiförmige, langgestielte, stumpfe Blätter hat und den türkischen oder Latakiahtabak liefert.

**Anwendung.** Man wendet sie wohl nur noch in der Veterinärmedizin als Klystier u. s. w. an. Die grösste Einzelgabe beim Menschen wäre 0,25 g. Tagesgabe 1,0 g, eine starke Klystiergabe 2,5 g. Obschon das Arzneibuch eine Aufbewahrung unter den Separanden nicht vorschreibt, soll der Apotheker nicht vergessen, dass die officinellen Tabaksblätter eine recht giftige Droge sind, da sie unter Umständen sehr bedeutende Mengen Nicotin, jedenfalls sehr viel mehr wie der Rauchtobak enthalten können.

## Folia Salviae.

**Salbeiblätter. Feuilles de sauge. Garden sage.**

Blätter der kultivirten und wildwachsenden *Salvia officinalis*. Von meist eiförmigem Umriss, bis beinahe 1 dm lang oder sehr viel kleiner, bisweilen am Grunde geöhrt. Das sehr verzweigte, runzelige, engmaschige Adernetz ist grau filzig behaart. Von aromatischem, zugleich bitterlichem Geschmacke.



Fig. 210.  
Am Grunde  
geöhrtcs Blatt  
von *Salvia*  
*officinalis* L.

**Geschichtliches.** Der Name „Salvia“ wird abgeleitet von „salvus“, gesund, ein Beweis, in wie hoher Werthschätzung die Pflanze früher stand. Sie findet sich aufgeführt 812 in dem Capitulare Karls d. Gr., in dem der Kaiser anordnete, welche Pflanzen auf seinen Gütern gezogen werden sollten.

**Abstammung.** *Salvia officinalis* L. (Familie der Labiatae, Unterfamilie der Monardeae) ein Strauch oder Halbstrauch mit aufrechten Aesten, bis 1 m hoch, grauhaarig. Blüten in 1–3 blüthigen Halbquirnen, in den Achseln eiförmiger, bald abfallender Hochblätter, kürzere oder längere Trauben bildend. Korolle blauviolett, selten weiss, die fast helmartige Oberlippe abgerundet oder fast ausgerandet, der Mittellappen der Unterlippe gespreizt zweilappig. Heimisch im nördlichen Gebiete der Mittelmeerflora, vielfach kultivirt, aber in nördlichen Gegenden (Norwegen) nur einjährig.

Die Blätter sind ziemlich langgestielt, länglich, länglich-lanzettlich oder fast lanzettlich, spitz oder stumpf, am Grunde verschmälert, abgerundet, schwach herzförmig oder geöhrt (Fig. 210), am Rande fein gekerbt, runzelig und ziemlich derb.

Die nur auf der Unterseite befindlichen Spaltöffnungen sind hoch emporgewölbt, unter der Epidermis der Oberseite 2 Palissadenschichten, die stärkeren Gefässbündel beiderseits von Collenchymkeilen begleitet. Der Filz der Blätter besteht aus 3–4 zelligen Gliederhaaren, die starkwandig, englumig, glatt, an den Septirungsstellen angeschwollen

sind. Ferner tragen die Blätter Köpfchenhaare mit 1—4zelligem Stiel und 1—2zelligem Köpfchen und wenig eingesenkte Drüsenhaare, deren Kopf meist achtzellig ist; die Zwischenwände der Zellen dieser Köpfchen sind oft resorbirt.

**Bestandtheile.** Aetherisches Oel 1,4 Proc. (deutsche), 1,7 Proc. italienische (nach Schimmel & Co.), ferner in trocknen Blättern 0,6 Proc. (Hager), Gerbstoff 5 Proc., gerbstoffhaltiges Stärkemehl 1,6 Proc., gummähnlicher Stoff 6,2 Proc., Harz 5,6 Proc., Extraktivstoff 12,0 Proc., Eiweiss 2,2 Proc., kleberartiger Stoff 1,4 Proc., pflanzensaure, phosphorsaure Salze und Spuren salpetersaure Kali- und Kalksalze 1,7 Proc., Pflanzenfaser 60,5 Proc., Wasser 3,2 Proc. (Hager).

Man sammelt die Salbeiblätter im Mai bis Juni vor der Blüthe, trocknet sie im Schatten, schneidet und befreit sie durch Absieben von dem wollig-haarigen Staube. 9 Th. frische geben 2 Th. trockne Blätter aus.

**Anwendung.** Meist als Hausmittel im Aufguss gegen Nachtschweiss, Diarrhoen, zu Gurgelwässern bei Katarrh, blutendem Zahnfleisch, selten noch als Gewürz. Es ist auffallend, dass das Arzneibuch den doch recht charakteristischen Geruch völlig unerwähnt lässt.

## Folia Sennae.

**Sennesblätter.** Senna. Feuilles de Séné. Senna-leaves.

Die Fiederblättchen der *Cassia angustifolia* und *Cassia acutifolia*. Die erste Sorte, die indischen Sennesblätter aus Tinnevely, besteht ohne alle Beimengung aus den unbeschädigten, lanzettlichen, bis 6 cm langen, flachen und bis gegen 2 cm breiten Fiederblättchen. Die Blättchen der zweiten Sorte, der alexandrinischen, sind durchschnittlich kleiner, spitz eiförmig, selten 3 cm lang, meist schmaler als 13 mm, weniger flach und gewöhnlich begleitet von anderen Theilen der *Cassia acutifolia*, sowie von den steiflederartigen, verbogenen und höckerigen Blättchen des *Cynanchum Arghel*, welche auch an dem kurzen, steifen Haarbesatze kenntlich sind.

Sennesblätter dürfen nicht bräunlich oder gelblich aussehen.

**Geschichtliches.** Die Sennesblätter sind von den Alten nicht verwendet worden, wir begegnen ihnen zuerst im 8. Jahrhundert und zwar als in Arabien heimisch. Die afrikanischen Blätter sind erst später, im 9.—10. Jahrhundert bekannt geworden und bald unterschied man die spitzen Blätter der *Cassia acutifolia* von den stumpfen der *Cassia obovata*. Uebrigens bevorzugte man anfangs im Allgemeinen die Hülsen (Folliculi) der Pflanzen, die man auch ganz neuerdings wieder versucht hat, in den Arzneischatz einzuführen. Im 16. Jahrhundert wurde *Cassia obovata* in Italien eingeführt und längere Zeit dort, sowie in Südfrankreich und Spanien kultivirt, doch war diese europäische Sorte nie besonders geschätzt und stellenweise geradezu verboten.

Die Kulturen in Tinnevely (8° 44' nördl. Breite, unweit der Südspitze Ostindiens) scheinen aus dem Anfange dieses Jahrhunderts zu stammen. Die Ansichten, welche Sorte als die beste zur Verwendung zuzulassen oder zu empfehlen ist, haben noch in neuer Zeit sehr geschwankt. Die ed. IV d. Ph. B. (1827) lässt die Blätter der *C. acutifolia* Del. (*C. lanceolata* Nect.) und *C. obovata* Collad. (*C. obtusata* Hayne) zu. Tinnevelyblätter werden nicht erwähnt. Die ed. VI d. Ph. B. (1848) hat *C. lanceolata* Nect. und ostindische S., die von *C. acutifolia* Del. stammen und aus Alexandria, Tripolis und Ostindien kommen. Beide Namen bezeichnen dieselbe Pflanze. Die ed. VII d. Ph. B. (1863) hat nur *C. lenitiva* Bisch. (*C. acutifolia* Del.) und verwirft alle andern Arten und Sorten, auch die soeben genannten indischen von *C. acutifolia* Del. Die ed. I d. Ph. G. hat nur *C. lenitiva* Bisch. und verwirft ebenfalls alle andern Sorten,



einschliesslich der Tinnevelyblätter, welcher Name hier zuerst in der Ph. vorkommt. Die ed. II. d. Ph. G. hat *C. angustifolia* Vahl, die Tinnevelyblätter, und zwar diese an erster Stelle und *C. acutifolia* Del., die alexandrinischen Blätter. Wahrscheinlich hatten die Wirren in Afrika, die die Sennesblätter spärlich im Handel erscheinen liessen, den Widerwillen vor der kultivirten indischen Droge überwunden. Dieselben Sorten hat die ed. III., das gegenwärtige Arzneibuch.

**Abstammung.** Die Sennesblätter stammen von verschiedenen Arten der Gattung *Cassia* (Familie der Caesalpiniaceae), die in der Untergattung *Senna* (Roxb.) Benth. derselben die Sektion *Chamaesenna* D. C. (Zwergsenna) bilden. Es sind unscheinbare, mehr krautartige Pflanzen, deren ausdauernde

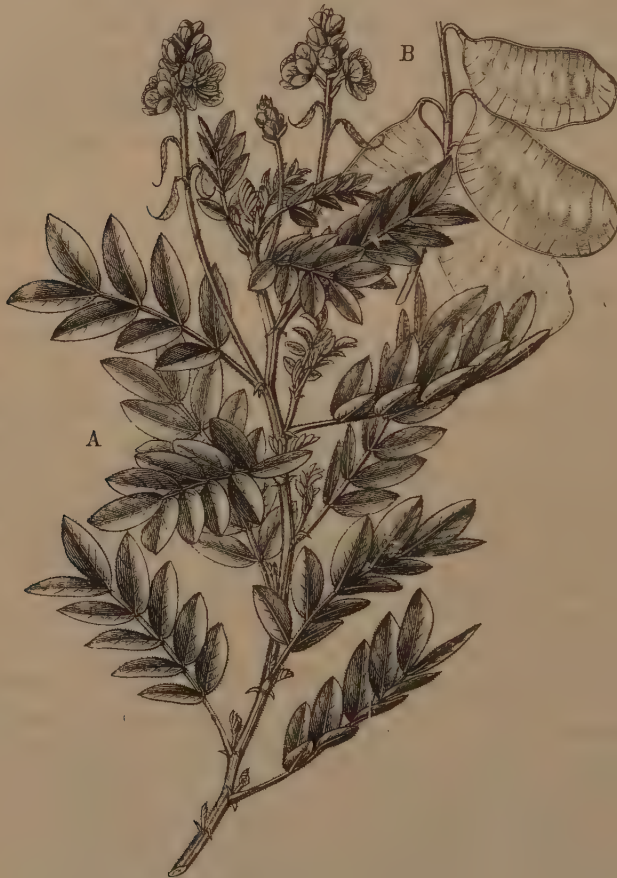


Fig. 211. *Cassia acutifolia* Del.  $\frac{1}{3}$  nat. Gr. (Nach Batka.)

Wurzeln zahlreiche Stengel bis zu 1 m Höhe entsenden mit hübschen, gelben Blüten, von deren 10 Staubgefässen 7 fertil und die 3 hinteren staminodial verkümmert sind und mit stark zusammengedrückten, oft völlig fachen Hülsen mit quer oder schief liegenden und den Klappen parallel zusammengedrückten Samen. Die Blätter sind gefiedert, bis 8jochig, ihre Blättchen bilden die Droge.

Die Sennapflanzen gehören dem afrikanisch-arabischen Vegetationsgebiete an; die nördlichsten Punkte, an denen sie wild vorkommen, sind etwa die Sinai-Halbinsel und die Oase Tuat in der nordwestlichen Sahara, die südlichste die Kolonie Senna am Zambesi. Wie man sieht, liegen die deutschen ostafrikanischen Kolonien innerhalb

dieses Gebietes und es ist zu hoffen, dass sie diese werthvolle Droge in Bälde liefern werden.

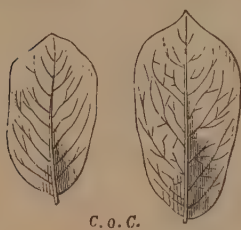
**Handelssorten und Beschreibung.** 1. Tinnevelly-, indische Bombay-, Madras-Sennesblätter von *Cassia angustifolia* var.  $\beta$ -*Royleana* Bischoff (s. Geschichtliches). Die Fiederblättchen sind bis 6 cm lang und bis 3 cm breit, lanzettlich, kurz gestielt, flach, ziemlich dünn. (Fig. 212.) Man sammelt sie vor der Fruchtreife, trocknet sie an der Sonne und verpackt sie in Ballen. Geschmack etwas schleimiger, als bei der folgenden Sorte. Kommt über England in den Handel. Besteht so gut wie ausschliesslich aus sehr sorgfältig gesammelten und getrockneten Fiederblättchen, von lebhaft dunkelgrüner Farbe.



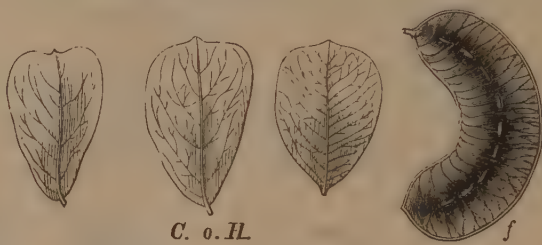
Fig. 212 *Cassia angustifolia* Vahl.  $\frac{1}{2}$  nat. Gr. (Nach Batka.)

2. Aegyptische, Alexandrinische, Palt-Sennesblätter von *Cassia acutifolia* Delile, die im mittleren Nilgebiete von Assuan an durch Dongola bis Kordofan heimisch ist. Mehr südlich davon tritt eine reichlicher behaarte Spielart *C. acutifolia*  $\beta$ -*Bischoffiana* Batka (*Cassia lenitiva*  $\beta$ -*acutifolia* Bischoff) auf. Man sammelt die Blätter hauptsächlich im August und September, spärlicher im März in den nubischen Landschaften Sukkat, Dar Mahass, Dar Dongola, ferner in Berber und in den höher gelegenen Bisharin-Distrikten (Berg Senna = Senna dschebili). Früher war der Handel Monopol der ägyptischen Regierung, die denselben verpachtete (Palt vom ital.

appalto, Pacht). Die meiste Waare kommt über Alexandrien in den Handel, die von Bischarin auch über Suakim und Massaua durch das rothe Meer. Die Blättchen, zu 2–9 Paaren an einer Spindel sitzend, sind eirund, länglich oder



C. o. C.

Fig. 213. Blättchen der  
Cassia obovata Collad.

C. o. H.

Fig. 214. Blättchen der Cassia obtusata Hayne.  
f Hülse.

lanzettlich, stumpf mit aufgesetztem kurzen Stachelspitzchen (var.  $\alpha$ -obtusifolia Bischoff) oder mehr spitz, allmählich in ein kurzes Stachelspitzchen übergehend (var.  $\beta$ -acutifolia Bischoff), 12–30 mm lang. (Fig. 217.) Die Farbe



S. T.

Fig. 215. Tinnevely-Senna.



Fig. 216. Blättchen der Cassia angustifolia Vahl. f Hülse.

ist mattgrün, die Konsistenz etwas lederig. Sie sind schwach behaart. Wohl stets sind der Alexandriner Sorte in geringerer Menge die Blätter der *C. obovata* Collad. beigemengt. Diese Art ist viel weiter verbreitet, sie geht



Fig. 217. Blättchen der Cassia acutifolia. f Hülse.

von Senegambien durch das ganze tropische Afrika, Abyssinien nach Süd-arabien, Balutschistan bis Indien. Die Blättchen sind 20–30 mm lang, bald verkehrt-eiförmig, vorne stumpf oder abgerundet mit kurzem Stachelspitzchen



(var.  $\alpha$ -genuina Bischoff), bald keilförmig oder verkehrt herzförmig, vorn abgestutzt oder ausgerandet (var.  $\beta$ -obtusata Th. Vogel) stachelspitzig. (Fig. 213. 214.) Die Blätter der *C. obovata* sind in Aegypten wenig geschätzt, man bezeichnet sie als „Senna baladi“, wilde Senna. Ebenfalls in geringer Menge beigemischt sind die Blätter der *C. angustifolia* Vahl. (cf. No. 1 Fig. 216) und die ebenfalls weiter unten zu besprechenden Blätter von *Solenostemma* Arghel Hayne.

3. Sudanische oder tripolitanische Sennesblätter von *C. acutifolia* Delile, mit einer geringen Beimengung der Blätter von *C. obovata* Coll. Arghelblätter fehlen ganz oder sind sehr selten. Sie kommen aus Rhat und vom mittleren Niger, Timbaktu, Sokoto und Katsena durch Karavanen nach Tripolis.

4. Cap-Senna von *C. obovata* Hayne.

5. Arabische oder Mecca-Sennesblätter, hauptsächlich von *C. angustifolia* Vahl. Die Blättchen sind schmal-lanzettlich bis lineal-lanzettlich, 20—50 mm lang, spitz oder zugespitzt, stachelspitzig. Kurze, lanzettförmige, etwas dickere Blätter gehören der var.  $\alpha$ -genuina Bischoff, lineal lanzettliche der var.  $\gamma$ -Ehrenbergii Bischoff an. Die Pflanze fehlt dem Innern Afrikas und bewohnt mehr die Gestade des rothen Meeres, Arabien und Indien (vgl. No. 1). In geringer Menge finden sich dieser Sorte beigemengt Blättchen der *C. pubescens* R. Brown. Die ovalen Blättchen dieser letzteren Art sind mit einer kurzen Stachelspitze versehen, vorn gerundet oder vertieft gestutzt und stark behaart. Kommt über Dschidda und Suez in den Handel oder über Bombay als ostindische Senna. (Vgl. No. 1.)

6. Aleppo-Senna wurde in Triest aus den Blättchen der *C. angustifolia* Vahl und *obovata* Collad. gemischt.

7. Italienische Senna waren früher (s. Geschichtliches) die Blättchen der in Italien kultivirten *C. obovata* Collad.

8. Amerikanische Senna von *C. Marylandica* Nectoux. Blättchen eirund, schwach stachelspitzig, auf der Oberseite dunkelgrün und glatt, auf der Unterseite blassgrün mit einzelnen Haaren. (Fig. 224.) Nur in Amerika benutzt, wenig wirksam.

9. Feine Senna von Panama. Nach Holmes von *C. brevipes*. Soll nicht purgirend wirken.

10. Neuerdings (1892) sind die behaarten, länglich eirunden Blättchen der *Cassia holosericea* Fresenius aus Aden nach England importirt.

Den Blättchen der alexandrinischen Sorte sind andere Theile der Pflanze beigemengt, die das Arzneibuch zulässt, es sind dies in geringerer Menge Blattspindeln, Blüten und vor allen Dingen die Hülsen der Sennespflanze, die „Bälge“ oder „Folliculi“, die wie bereits erwähnt, früher ebenfalls medicinisch verwendet und neuerdings von England aus wieder empfohlen wurden. Diese Beimengungen betragen zuweilen bis 50 Proc., doch werden sie von den Drogisten mehr oder weniger sorgfältig herausgelesen und danach verschiedene Sorten gebildet. Die Bälge der *C. acutifolia* Del. sind ungefähr 4 cm lang, 2 cm breit, papierartig, flach zusammengedrückt, nur an den Samen wenig aufgetrieben, im Umriss länglich oder oval oder rautenförmig, zuweilen wenig gekrümmt. Die Samen sind durch leicht zerreisende Häute getrennt und hängen in zwei wechselnden Reihen umgekehrt an haarförmigen Nabelsträngen. Die Früchte der *C. angustifolia* Vahl sind ähnlich, aber etwas grösser, die der *C. obovata* Collad., sichelförmig gekrümmt, dunkler gefärbt wie die vorhergehenden, über den Samen mit sehr charakteristischen kammartigen Auswüchsen.

Auf dem Querschnitt durch ein Sennesblatt erkennt man eine obere und eine untere Epidermis mit deutlicher Cuticula und beiderseitigem feinen Wachüberzug. Die Zellen der Epidermis sind geradlinig polygonal, zwischen ihnen befinden sich auf beiden Seiten des Blattes tiefliegende Spaltöffnungen mit

einer durch die starken Aussenwände der Epidermiszellen vertieften äusseren Athemböhle; ferner trägt die Epidermis auf beiden Seiten einzellige Haare mit etwas nach vorn gekrümmter Spitze und starker Wandung. (Fig. 218.) Die Wandstärke ist gleich dem Lumen, die Membran warzig und der untere Theil des Haares zwischen die ihm radiär zulaufenden Zellen versenkt. Nach dem Abfall der Haare hinterbleibt eine deutliche Narbe. Die Länge beträgt bei der *C. acutifolia* 160—220  $\mu$ , die Breite an der Basis 16—20  $\mu$  bei der Tinnevely-Sorte, wo die Haare weniger gebogen sind, die Länge 120—150  $\mu$ , die Breite 12—15  $\mu$ . Zahlreiche Zellen der Epidermis führen Schleim in Form einer Mem-

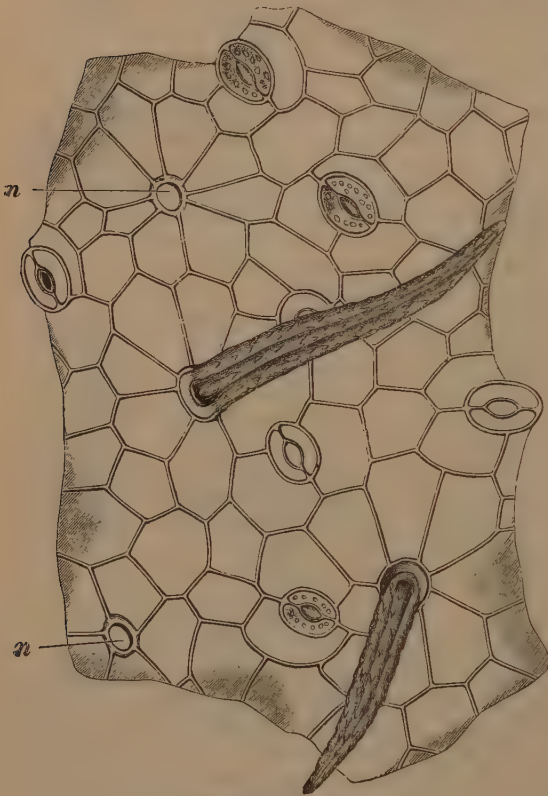


Fig. 218. Epidermis des Sennesblattes.  
n Narben abgefallener Haare.  
(Nach Moeller.)

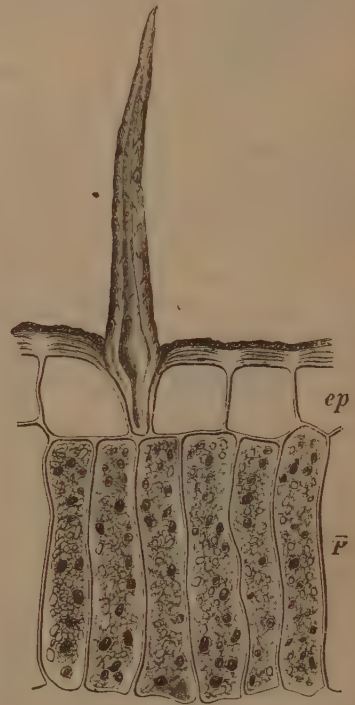


Fig. 219. Querschnitt durch ein Sennesblatt.  
ep Epidermis. p Palisadenzellen.  
(Nach Moeller.)

branverdickung. Unter der Epidermis findet sich auf beiden Seiten des Blattes eine Palisadenschicht, die ein Mesophyll einschliesst, dessen Zellen zahlreiche Drusen von Kalkoxalat enthalten. Die Gefässbündel sind von Kammerfasern umgeben, die Einzelkrystalle von Kalkoxalat enthalten. Auf die Haare und ihre Narben ist bei der mikroskopischen Nachweisung der Sennesblätter in erster Linie zu achten. Da es das Arzneibuch zulässt, dass den alexandrinischen Blättern Hülsen beigemischt sind, so sei darauf aufmerksam gemacht dass ihr charakteristisches Element aus in der Mitte der Fruchtwand belegenden mehrfachen Schichten sich kreuzender, langgestreckter Fasern besteht. (Specielles über Untersuchung des Pulvers bei Lenz, Arch. d. Pharm. 1882. Tschirch-Oesterle, Atlas der Pharmakognosie etc.)

**Bestandtheile.** Lassaigue und Feneulle fanden in den Alexandriner Sennesblättern: grünes Pflanzenharz, fettes Oel, flüchtiges Oel, Eiweiss, Cathartin, gelben Farbstoff, Schleim, Aepfelsäure, äpfelsaure und weinsaure Kalkerde und essigsaures Kali. Die Asche beträgt 9—12 Proc. und besteht grösstentheils aus Carbonaten des Calciums, Kaliums und Magnesiums. Der wirksame Bestandtheil, das Cathartin oder die Cathartinsäure, ist wiederholt untersucht worden. Nach Kably kommt ihr die Formel  $C_{150}H_{96}O_{82}N_2S$  zu, wogegen sie nach den neueren Untersuchungen von Stockman (1886) Stickstoff und Schwefel nicht enthält, sondern ein gefärbtes Glykosid zu sein scheint, das beim Kochen mit Säuren in Folge der Bildung mehrfacher Zwischenprodukte nicht die einfache Spaltung der Glykoside erleidet. Durch Abspaltung aus der Cathartinsäure erhielt Stockman neben verschiedenen Körpern, die nicht als einfache angesehen werden können, Cathartogeninsäure. Eine Elementaranalyse konnte Stockman wegen zu leichter Zersetzlichkeit der Substanz nicht machen. Ein anderer krystallinischer Körper, den Stockman erhielt, steht dem Chrysarobin nahe, kann aber durch Oxydation nicht in Chrysophansäure verwandelt werden. — Die Cathartinsäure findet sich in den Sennesblättern theils frei, theils an Kalk oder Magnesia gebunden. Ausser ihr sind vielleicht an der Wirksamkeit betheiligte das 1864 von Stütz dargestellte Sennapikrin und Sennacrol. Ferner enthalten die Blätter einen süssen, krystallisirbaren, aber nicht gährungsfähigen Zucker. Cathartomannit. (Die älteren

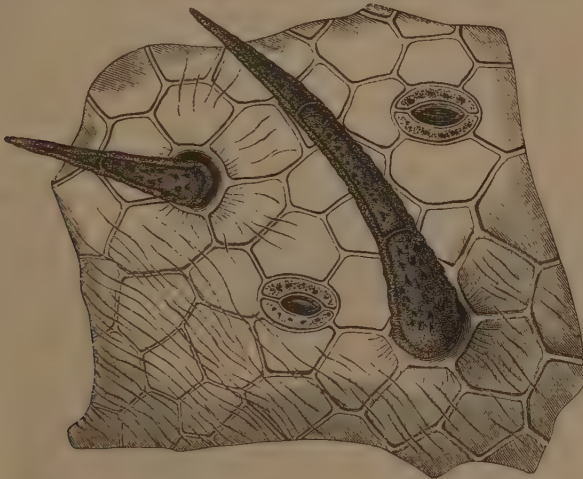


Fig. 220. Epidermis eines Arghelblattes. (Nach Moeller.)

Untersuchungen zusammengestellt in Flückiger, Pharmakognosie.) Dieterich (1888) fand in Pulvis Fol. Senn. Alex. 9,60 Proc. Wasser, 10,30 Proc. Asche und Spuren von Kaliumcarbonat.

**Verwechslungen oder Verfälschungen.** Hier sind zuerst zu nennen bei den Alexandriner Blättern neben anderen Theilen der Sennapflanze die Blätter von *Cynanchum Arghel*. Sie sind vom Arzneibuch ausdrücklich zugelassen, während z. B. die Ph. Austr., Belg. und U. S. ihre Entfernung verlangen und andere Pharmakopöen sie nur in geringster Menge zulassen. Es ist durch neuere Untersuchungen ziemlich sicher festgestellt, dass ihnen irgend eine medicinische Wirksamkeit nicht zukommt und es wäre deshalb gegen ihre Anwesenheit nicht viel einzuwenden, wenn man sich nicht sagen müsste, dass die Heilkraft der Sennesblätter durch die Anwesenheit unwirksamer Körper beeinträchtigt wird. Bei guter elekter Waare ist ihre Menge nie bedeutend und eine absichtliche Untermengung, wie sie früher vorgekommen sein soll, nicht anzunehmen. Die Asclepiadee *Cynanchum Arghel* Delile (*Solenostemma Arghel* Hayne) ist ein 1 m hoher Strauch und begleitet im oberen Nilgebiete und in Arabien, nicht aber, oder doch nur spärlich, im Sudan die Sennapflanzen. Seine weissen Blüten und die spitzbirnförmigen, bis 4 cm langen Kapsel Früchte



finden sich ebenfalls zuweilen unter den Sennesblättern. Die vom Arzneibuch ihrem Aeussern nach beschriebenen Blätter fallen in der Droge durch ihre grau-grüne Farbe sofort auf. Da sie sich in den von den Drogisten zu Pulver verarbeiteten zerbrochenen Sennesblättern in verhältnissmässig grosser Menge finden können, ist es nothwendig, mit einigen Worten auf ihre anatomischen Verhältnisse hinzuweisen. Sie tragen auf der Epidermis (Fig. 220) Haare, die denen der Senna ähnlich, aber mehrzellig und dünnwandiger sind, ferner nur unter der oberen Epidermis ein Palissadengewebe und nach Vogl im Mesophyll verästelte Milchsaftgefässe.



Fig. 221.  
Blättchen der  
*Colutea arborescens*.



Fig. 222.  
Blättchen von  
*Colutea cruenta*.



C. m.  
Fig. 223.  
Blatt von  
*Coriaria myrtifolia*.

Lässt das Arzneibuch die Arghelblätter ausdrücklich zu, so wird von demselben der gleichfalls stets in der alexandrinischen Waare vorkommenden Blättchen der *Cassia obovata* Collad. nicht gedacht. Gegen eine geringe Beimengung dürfte kaum etwas einzuwenden sein, doch soll man im Auge behalten, dass nicht wenige Angaben vorliegen, nach denen sie an Wirkung den Blättern der *C. acutifolia* weit nachstehen.

Sonst werden noch folgende Beimengungen resp. absichtliche Verfälschungen aufgeführt:



C. M.  
Fig. 224. Blättchen der *Cassia Marylandica*.



Fig. 225. Arghelblätter.

1. Die Blätter von *Tephrosia Apollinea* Delile (Leguminosae), die filzig und vielnervig sind.
2. Die Blätter von *Coriaria myrtifolia* L. Sie sind länglich lanzettförmig, glatt und dreinervig, 2,5–5,5 cm lang, 0,9–2,6 cm breit. (Fig. 223.)
3. Die Blättchen von *Colutea arborescens* L. Sie sind verkehrt herzförmig, dünn, oben glatt, unten mit kurzen anliegenden Härchen. (Fig. 221.)
4. Die Blättchen von *Colutea cruenta* Aiton. Sie sind sehr zart, fast kreisrund, an der Spitze abgestumpft. (Fig. 222.)
5. Die Blättchen von *Pistacia Lentiscus* sind 1893 in einer aus Tunis exportierten Droge gefunden.

Alle diese Beimengungen etc. beziehen sich nur auf die alexandrinische Waare, da die Tinnevely-Blätter ausnahmslos so rein in den Handel kommen, dass schon eine Blattspindel unter ihnen eine Seltenheit ist.

**Handelssorten.** Wie bereits erwähnt, werden die alexandrinischen Blätter mit bis 50 Proc. Unreinigkeiten gesammelt. Von diesen werden sie durch die Drogisten grösstentheils befreit, die danach verschiedene Sorten: *electissima*, *electa*, in *fragmentis*, *naturalis* u. s. w. unterscheiden. Die abgeseiebten Bruchstücke gehen als *Fol. Sennae parva*.

Von den Tinnevely-Blättern unterscheidet man 2 Sorten: *majora* und *minora*. — Beim Gebrauch der Sennesblätter wird häufig über Leibschmerzen geklagt, und schreibt man diese unangenehme Nebenwirkung einem harzartigen, in Alkohol löslichen Stoff zu, der in den kalten wässerigen Auszug nicht übergehen soll.

Um ihn zu beseitigen, hatte noch die Ph. G. I. *Folia Sennae Spiritu extracta* oder *deresinata*, die man darstellte, indem man 1 Th. *Fol. Sennae* mit 4 $\frac{1}{2}$  Th. Weingeist 2 Tage macerirte, abpresste und trocknete.

**Anwendung.** Die Sennesblätter gehören zu den milden drastischen Abführmitteln. Man giebt sie zu 2—5—10 g meist im Aufguss. Geschmackscorrigentien sind Ingwer, Anis, Citronensäure.

## Folia Stramonii.

**Stechapfelblätter.** *Herba Daturae. Feuilles de stramoine. Stramonium-leaves.*

**Thorn apple-leaves.**

Von *Datura Stramonium*, zur Blüthezeit gesammelt. Die dünne Blattspreite spitz eiförmig, ungleich buchtig gezähnt; den grossen Lappen sind nochmals 1 oder 2 Zahnpaare aufgesetzt. Die höchstens gegen 2 dm langen und 1 dm Durchschnittsbreite erreichenden Blätter gehen keilförmig oder fast herzförmig in den bis 1 dm langen, 1 bis 2 mm dicken Blattstiel über. Geschmack unangenehm bitterlich, salzig.

**Vorsichtig aufzubewahren.**

Grösste Einzelgabe 0,2 g. Grösste Tagesgabe 1,0 g.

**Geschichtliches.** Ob der Stechapfel den Alten bekannt gewesen sei, ist nicht zu erweisen. Man nimmt an, er sei von seiner Heimat am Schwarzen und Kaspischen Meer durch die Zigeuner verbreitet worden, die vielleicht seine stark giftigen Eigenschaften nutzten. In den Arzneischatz sind seine Blätter durch Störck (1762) eingeführt, vorher war er eine beliebte Gartenpflanze. Die älteren Botaniker verwechseln die Pflanze vielfach mit der in Südasien und Afrika heimischen *Datura Metel* L.

**Abstammung.** *Datura Stramonium* L. (Familie der Solanaceae, Gruppe der *Curvembryae-Datureae*), ein einjähriges, kräftiges Kraut mit oft über fingerdickem, kahlem, 1 m hohem Hauptstamm, der dicht unter der Gipfelblüthe stark spreizende, meist ungleich starke Gabeläste entwickelt. Die saftigen, hellgrünen, auf der Innenseite schwach weichhaarigen Aeste tragen die unten zu beschreibenden Blätter und die schönen, wohlriechenden Blüten. Der Kelch der letzteren ist scharf 5kantig, schwach aufgeblasen, gelblichgrün. Die etwa doppelt so lange, schneeweisse, wohlriechende Krone geht in lang zugespitzte Zipfel aus, die auffällig längsgefaltet und in der Knospe rechts gedreht sind. (Fig. 226.) Die langen Staubfäden tragen aufrechte, sich intrors öffnende Staubbeutel. Der im unteren Theil deutlich 4fächerige Fruchtknoten wächst zu einer kurzgestielt aufrechten, stacheligen, eiförmigen Kapsel von der Grösse der Ross-

kastanienfrüchte heran. Der untere Theil des Kelches umgibt den Grund der Frucht wie eine abwärts gerichtete Manschette. Die vierklappig sich öffnende Frucht zeigt zu beiden Seiten der bis in den Scheitel sich fortsetzenden Scheidewand die vier, paarweise auf gemeinsamer, scheidewandartiger Basis stehenden Placenten, die von den grossen nierenförmigen Samen bedeckt sind. (Vgl. weiter Müller, Medicinalflora, S. 488 u. 497.)



Fig. 226. *Datura Stramonium* L. (Nach Baillon.)

**Beschreibung.** Der Beschreibung der äusseren Erscheinung der Blätter, die das Arzneibuch giebt, wäre noch hinzuzufügen, dass der Blattstiel meist dicker ist, wie 1—2 mm, ferner dass die Nerven unter einem Winkel von 35 bis



Fig. 227. Epidermis der Unterseite des Blattes von *Datura Stramonium* L. st Spaltöffnungen. s Schwammparenchym. K Krystallzellen mit Drusen. fv Gefässe. (Nach Vogl.)

40° von der Hauptrippe abgehen; sie theilen sich dann im äusseren Drittel der Blatthälfte gabelig, der eine Ast verläuft in den Blatzzahn, der andere anastomosirt mit einem Tertiärnerven des nächsten Sekundärnerven. Die Blätter



welken sehr schnell. Der bei frischen sehr widerliche Geruch verschwindet beim Trocknen. 9 Th. frische geben 1 Th. trockne.

Die Zellen der oberen Epidermis zeigen etwas buchtig-polygonale Umriss und Spaltöffnungen, die der unteren Epidermis buchtige Zellen und zahlreichere Spaltöffnungen. Beide Epidermen tragen, besonders auf den Nerven, dreizellige, derbwandige, warzige Gliederhaare, die, an der Spitze umgebogen, 200–270  $\mu$  lang und 40–50  $\mu$  an der Basis breit sind. Daneben kurzgestielte, mehrzellige Drüsenköpfchen. Der übrige Bau bietet nichts Bemerkenswerthes, doch enthalten zahlreiche Zellen des Mesophylls Drusen von oxalsaurem Kalk, in der Nähe der Gefässbündel finden sich auch Zellen mit Krystallsand. Die Oxalatdrusen sind in diesem Fall besonders charakteristisch, da sie die Stechapfelblätter von Tollkirschen- und Bilsenkrautblättern unterscheiden. (Fig. 227.)

**Bestandtheile.** Sie enthalten das Alkaloid Daturin; Schoonbroodt (1869) aus frischem Kraute 0,26 Proc., Günther (1869) aus trocknen Blättern 0,307 Proc., Kruse (1874) 0,612 Proc., Hager in trockenem Kraut 0,07, 0,09–0,102 Proc., Worilewsky 0,05 Proc., Flückiger nahezu  $\frac{1}{3}$  Proc. Nach Ladenburg ist Daturin identisch mit Hyoscyamin. (Vgl. Atropinum sulfur.)

Flückiger erhielt 17,4 Proc. salpeterreiche Asche.

**Verfälschungen und Verwechslungen.** Sie werden verwechselt mit den Blättern von *Chenopodium hybridum* L., die ganz kahl und im Umriss fast gleichschenkelig dreieckig sind. Ihre Zähne sind gegen die Blattspitze vorgezogen, der Stiel ist oberseits rinnig, und die im Mesophyll befindlichen Oxalatdrusen sind viel grösser als beim Stechapfel. Ferner werden die Blätter von *Solanum nigrum* L. genannt, die kleiner, ganzrandig oder buchtig stumpfgezähnt sind.

Engel fand in einer Sendung Folia Stramonii fast 50 Proc. Blätter einer *Lactuca*.

**Aufbewahrung.** Unter Abschluss von Licht und Luft in der Reihe der stark wirkenden Arzneimitteln, am besten nicht über ein Jahr lang.

**Anwendung.** Die Blätter wirken narkotisch und der Belladonna ähnlich; fast ausschliesslich werden sie als Heilmittel gegen Asthma benutzt, indem man sie mit gleichviel Tabak mengt und Cigaretten oder Cigarren daraus fabricirt; auf eine Cigarre rechnet man 5,0 der Mischung. Trousseau's *Cigarettes antispasmodiques* bestehen aus 30,0 Fol. Stramonii und 2,0 Extr. Opii, welches nebst 1,5 Salpeter in 25 g Wasser gelöst mit den zerschnittenen Blättern gemischt wird. Nach dem Austrocknen werden Cigarettenhülsen damit gefüllt.

## Folia Trifolii fibrini.

**Bitterklee. Biberklee. Fieberklee. Folia Menyanthis. Trèfle d'eau. Bog-bean. Buckbean.**

Die dreitheiligen Blätter der *Menyanthes trifoliata*, getragen von einem bis 1 dm langen und 5 mm dicken Stiele. Die derben, rundlich eiförmigen, gegen 8 cm langen und halb so breiten Blattabschnitte sind ganzrandig oder grob gekerbt, mit breiter Spitze endigend. Von stark bitterem Geschmacke.

**Geschichtliches.** Den Namen *Trifolium fibrinum* = „Biberklee“ hat Tabernaemontanus (Ende des 16. Jahrhunderts) der Pflanze gegeben, in medicinischer Verwendung befindet sie sich höchstens seit 200 Jahren.

**Abstammung.** *Menyanthes trifoliata* L. (Familie der *Gentianacées*) mit horizontal unter dem Wasser wachsendem, vorgeneigtem Stamm, den von Strecke zu Strecke die Scheidenreste der älteren, abgestorbenen Blätter umhüllen und aus dem einzelne unverzweigte Wurzeln hervorbrechen. An den Triebspitzen

erheben sich dabei bis 5 Laubblätter auf bis handlangen, fast federkiel-dicken, mit langen, am Rande fast häutigen Scheiden einander deckenden Stielen und dreizähligen Spreiten (daher Bitterklee). Die Blättchen sind dicklich, eirund, kurzstielig, bis 8 cm lang, ganzrandig oder ausgeschweift, kahl. Der Mittelnerv ist breit, an der trocknen Droge eingesunken, längsfaltig. Die aufstrebende Sprossspitze endigt als blattloser, über handhoher, mit einer gedrängten, einfachen Blüthentraube endender Schaft. Die weisse oder röthlich angehauchte, fast glockige und fleischige Blumenkrone hat 5 lanzettliche Zipfel, die innen auffallend bärtig zottig sind. Die Blüthen zeigen ausgezeichnete Heterostylie. Frucht eine kuglige Kapsel mit wenigen braunen Samen. Heimisch in Sumpfgräben und Moorwiesen von Europa, Centralasien und Nordamerika. Blüht im Mai oder Juni.

Die Blätter sind geruchlos, stark und rein bitter schmeckend. 4—5 Th. frische Blätter geben 1 Th. trockene.

Das Blatt zeigt auf beiden Seiten Spaltöffnungen, auf der Oberseite eine wenig entwickelte Palissadenschicht und rings um den Mittelnerven einen Kranz von Lufträumen.

**Bestandtheil** ist das den bitteren Geschmack bedingende Glykosid Menyanthin,  $C_{33}H_{50}O_{14}$ . Man erhält es als amorphe, gelbliche, terpenartige Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich fest wird. Geschmack stark bitter, Reaktion neutral. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Koncentrirte Schwefelsäure bewirkt Anfangs gelbbraune, dann in Violett übergehende Färbung. Mit verdünnten Säuren erhitzt, zerfällt es in Glukose und Menyanthol.

Das Menyanthol ist eine gelbliche, schwere, flüchtige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die den Charakter eines Aldehyds und Phenols zeigt und bei der Oxydation mit Salpetersäure einen deutlichen Geruch nach Buttersäure erkennen lässt.

**Anwendung.** Als Bestandtheil bitterer Thees und Tinkturen und eines Extrakts.

## Folia Uvae Ursi.

**Bärentraubenblätter.** *Folia Arctostaphyli.* Feuilles de busserole. Bearberry-leaves.

Von *Arctostaphylos Uva Ursi*. Die stark lederartige, oberseits etwas rinnige und stark netzförmige Blattspreite erreicht bei einer Länge von höchstens 2 cm in ihrer vorderen Hälfte bis 8 mm Breite und läuft nach unten rasch in den nur etwa 3 mm langen Blattstiel aus. Die Blätter sind ganzrandig, doch erscheinen manche durch Zurückbiegung der abgestumpften Spitze ausgerandet. Die Unterseite zeigt keine drüsigen Punkte. Bärentraubenblätter schmecken herbe.

In 50 Th. Wasser, welche man einige Stunden mit 1 Th. der Blätter stehen lässt und dann abfiltrirt, wird durch Schütteln mit einem Körnchen Eisenvitriol eine rothe, dann violette Färbung hervorgerufen, und nach Kurzem scheidet sich ein schön dunkelvioletter Niederschlag ab.

**Geschichtliches.** In der Volksmedizin von Nordeuropa scheinen die Bärentraubenblätter von jeher verwendet zu sein; in der wissenschaftlichen Heilkunde finden sie etwa seit Mitte des vorigen Jahrhunderts Verwendung.

**Abstammung.** *Arctostaphylos Uva Ursi* Sprengel (*A. officinalis* Wimmer und Grabowsky, *Arbutus uva ursi* L.) (Familie der Ericaceae, Unterfamilie der Vac-

cinieae), ein mit bis 1 m langen, verzweigten Aesten niederliegender Strauch mit immergrünen Blättern und in endständigen Trauben oder Rispen stehenden, nickenden Blüten mit weissen Kronen, die 5 abgerundete rosa Zähne haben. Staubblätter 10. Jede Hälfte der Staubbeutel sich am Scheitel mit einem Loche öffnend, der Staubbeutel fast freihängend dem unten verbreiterten Staubfaden angeheftet, nach rückwärts mit 2 abwärts gekrümmten, pfriemlichen Hörnern. Fruchtknoten oberständig, 5fächerig, in jedem Fach mit nur einer Samenanlage. Frucht eine beerenartige Steinfrucht mit 5 einsamigen Steinen.

Im grössten Theil der nördlichen Hemisphäre verbreitet, im Norden die Ebenen, weiter nach Süden die Gebirge bewohnend.

**Beschreibung.** Der Beschreibung des Arzneibuches sind nur einige Bemerkungen bezüglich der Behaarung der Blätter hinzuzufügen, da die Angaben darüber ziemlich widersprechend lauten; nach Adolf Meyer (Anatom. Charakteristik offic. Blätter und Kräuter 1882) sind die Blätter kahl; er konnte nicht nur keine Haare, sondern auch keine Narben solcher auffinden; Schrenk (Americ. Druggist 1888) fand dagegen an frischen Pflanzen, namentlich an jüngeren Blättern, stets reichlich 2 zellige Haare, oder wo sie fehlten, doch stets Narben solcher. Die Angaben Schrenk's bestätigend sei bemerkt, dass man auf Querschnitten durch die Droge am Rande der Blätter stets mit Leichtigkeit einzelne Haare auffinden kann.

Der Geschmack der Blätter ist sehr herbe bitter, hintennach etwas süsslich.

Die sehr dickwandigen Epidermiszellen zeigen auf beiden Seiten des Blattes gerade, nicht wellige Seitenwände, Spaltöffnungen und zwar in Gruppen zusammenstehend scheinen so gut wie nur auf der Unterseite vorzukommen. Unter der oberen Epidermis 3 Lagen von schwach ausgebildeten Palissadenzellen und um die sekundären Gefässbündel dickwandige Fasern und Krystallzellen.



Fig. 228. AUU Fol. Uvae Ursi. Bs Blatt von Buxus sempervirens, VU von Vaccinium uliginosum, VVJ von Vaccinium vitis idaea.

**Bestandtheile.** In 100 Th. der getrockneten Blätter nach Hager: 3,5 Proc. Arbutin, 34 Proc. Gerbstoff, 6 Proc. Gallussäure, 10 Proc. zuckerhaltiger Extraktivstoff, 11 Proc. gummiähnlicher Stoff, 3 Proc. Harz, 2 Proc. wachsähnlicher Stoffe, 5 Proc. Kalksalze, 3 Proc. organische Säuren, 17 Proc. Faser, 6 Proc. Feuchtigkeit, flüchtiges Oel (0,01 Proc. Schimmel & Co.). Ausser dem Arbutin enthalten die Blätter auch Urson  $C_{30}H_{48}O_3$  und Methylarbutin,  $C_{13}H_{18}O_7$ . (Arbutin ist mit dem Vacciniin identisch.) Das Arbutin, ein Glykosid, krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, die ziemlich gut in Wasser, wenig in Alkohol und in Aether fast gar nicht löslich sind. Die wässerigen Lösungen reagiren neutral, schmecken bitter und färben sich mit Eisenchlorid blau. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Hydrochinon.



Das Methylarbutin zerfällt mit Säuren in Zucker und Methylhydrochinon,



**Verwechslungen** werden angegeben mit den Blättern von:

*Buxus sempervirens* L., eiförmig, an der Spitze ausgerandet, mit oberseits hervorragenden Nerven, die nicht netzförmig verzweigt sind. Das Blatt lässt sich leicht in zwei Hälften spalten. (Fig. 228 Bs.)



*Vaccinium uliginosum* L., Blätter am Rande eingerollt, unterseits graugrün, nicht ledrig. (Fig. 228VU.)

*Vaccinium Vitis Idaea* L., Blätter ebenfalls ledrig, aber am Rande ungerollt und kleingesägt, auf der unteren Fläche rostfarbig-drüsigenpunktirt. (Fig. 228VVJ.)

*Arctostaphylos alpina* Spr., am Blattstiele lang gewimpert, am Rande sägezähnig. In Amerika verwendet man unter dem Namen *Mannarita* die Blätter von *Arctostaphylos glauca* Lindl., die viel grösser und stachelspitzig sind.

**Anwendung.** Man verwendet die Blätter zu 2—3—4 g 4—5mal täglich im Theeaufguss bei Leiden der Harnblase. Da die dickledrigen Blätter dem Eindringen des Wassers grossen Widerstand entgegensetzen, sind sie vorher zu kontundiren oder einige Zeit mit Spiritus befeuchtet, stehen zu lassen. Nach dem Gebrauch der Fol. Uvae Ursi ist der Harn entweder schon beim Entleeren dunkel oder er färbt sich allmählich beim Stehen von oben nach unten fortschreitend olivengrün bis bläulichgrün. Diese Färbung wird durch Hydrochinon hervorgerufen, das sich aus dem Arbutin abspaltet. Es findet sich neben unzersetztem Arbutin im Harn. Durch seine Gegenwart ist die therapeutische Wirksamkeit der Bärentraubenblätter zu erklären.

## Formaldehydum solutum.

**Formaldehydlösung.** Formalin. Formol. Methylaldehyd. Oxymethylen.

Klare, farblose, stehend riechende, neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagirende, wässrige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,079—1,081, in 100 Theilen etwa 35 Theile Formaldehyd enthaltend. Mit Wasser und mit Weingeist mischt sich dieselbe in jedem Mengenverhältnisse, nicht dagegen mit Aether.

5 cem Formaldehydlösung hinterlassen beim Eindampfen auf dem Wasserbade eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, welche bei Luftzutritt erhitzt, ohne wägbaren Rückstand verbrennt. Wird Formaldehydlösung dagegen zuvor mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht und hierauf im Wasserbade verdunstet, so verbleibt ein weisser, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand.

Aus Silbernitratlösung scheidet Formaldehydlösung, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, allmählich metallisches Silber ab. Alkalische Kupfertartratlösung wird beim Erhitzen mit Formaldehydlösung, unter Abscheidung eines rothen Niederschlages, entfärbt.

Mit 4 Raumtheilen Wasser verdünnt, werde Formaldehydlösung weder durch Silbernitratlösung, noch durch Baryumnitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert. 1 cem Formaldehydlösung darf nach Zusatz eines Tropfens Normal-Kalilauge eine saure Reaktion nicht zeigen.

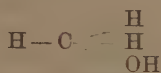
Werden 5 cem Formaldehydlösung in ein Gemisch aus 20 cem Wasser und 10 cem Ammoniakflüssigkeit eingetragen, und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang stehen gelassen, so müssen, nach Zusatz von 20 cem Normal-Salzsäure und einigen Tropfen

Rosolsäurelösung, bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 cem Normal-Kalilauge verbraucht werden.

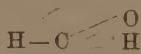
Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

**Geschichtliches.** Dem Formaldehyd, dem ersten Oxydationsprodukt des Methylalkohols, war von den Chemikern lange Zeit vergeblich nachgespürt worden, denn die gebräuchlichen Oxydationsmittel verwandelten den Methylalkohol stets direkt zu Ameisensäure. Da gelang es Hofmann 1869, durch Oxydation eines Gemisches von Methylalkohol-Dampf und Luft mittels einer glühenden Platinspirale sehr verdünnte Lösungen von Formaldehyd zu gewinnen. Tollens (1883) und später Löw (1886) vervollkommneten die Darstellungsweise derart, dass sich gegenwärtig verhältnissmässig concentrirte Lösungen ohne Schwierigkeiten gewinnen lassen. In den Arzneischatz wurde das Formaldehyd seit 1892 eingeführt.

**Chemie.** Der Formaldehyd ist das erste Oxydationsprodukt des Methylalkohols und besitzt alle Eigenschaften



Methylalkohol



Formaldehyd



Ameisensäure.

eines Aldehydes; insbesondere geht er durch weitere Oxydation in eine Säure (Ameisensäure) über. Die vorstehenden Formeln zeigen den Zusammenhang zwischen Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure.

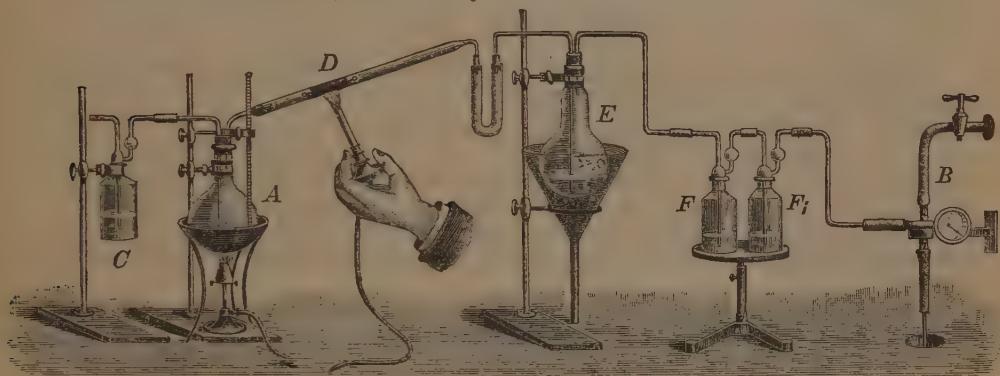


Fig. 229.

**Darstellung.** Dieselbe erfolgt im Wesentlichen durch Oxydation des Methylalkohols. Während man jedoch früher mit grosser Mühe nur sehr schwachprocentige Lösungen erhielt, lassen sich jetzt relativ concentrirte Lösungen mühelos darstellen, wenn man die von Löw und Tollens angegebenen Bedingungen einhält. Man arbeitet am besten wie folgt (Fig. 229):

In eine etwa  $\frac{1}{2}$  Liter fassende Kochflasche A bringt man 200 g reinen Methylalkohol, erwärmt denselben im Wasserbade<sup>1)</sup> auf 45–50° und saugt mittels eines gut wirkenden Aspirators B einen möglichst raschen und kräftigen Luftstrom durch. Der letztere passirt vor seinem Eintritt in den Methylalkohol eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche C, in welcher er getrocknet wird. Dann tritt er in den erwärmten Methylalkohol ein. Mit Methylalkoholdämpfen beladen, wird er alsdann in eine 30 cm lange, schwach aufsteigende Röhre D aus schwer schmelzbarem Glase geleitet, in welcher sich an der der Luftzuführung zugewendeten Seite, und zwar im ersten Drittel, ein zusammengerolltes Kupferdrahtnetz befindet. Zum Einleiten der Reaktion erwärmt man

<sup>1)</sup> In der Abbildung ist an Stelle eines Wasserbades ein Sandbad gezeichnet.

die etwa 5 cm. lange Kupferspirale kurze Zeit mit Bunsen'scher Flamme. Beim Herankommen des mit Methylalkohol beladenen Luftstromes geräth die Spirale in lebhaftes, fortdauerndes Glühen. Die hierbei entstehenden Oxydationsprodukte werden mit dem Luftstrom fortgeführt und sammeln sich in einer etwa 300 ccm. fassenden leeren Vorlage (Kochflasche *E*) als farblose Flüssigkeit an. Sie besteht aus einer Lösung von Formaldehyd in verdünntem Methylalkohol.

Die Verbindung der Vorlage *E* mit der Glasröhre *D* ist durch ein kleines U-Rohr hergestellt, in welches dieselbe, knieförmig gebogen und in ein dünnes Röhrchen auslaufend, einmündet. An die das Destillat aufnehmende Vorlage schliessen sich andererseits noch 2 Waschflaschen an, deren eine *F* leer, *F*<sub>1</sub> mit wenig Wasser beschickt und mit dem Aspirator *B* verbunden ist. Während des Durchleitens des Luftstromes muss die Vorlage *E* durch Eis gekühlt werden.

Einmal in Gang gesetzt, arbeitet der Apparat lange Zeit selbstthätig fort, wenn man während des Arbeitens (durch einen Hahntrichter) neue Mengen Methylalkohol zufließen lässt.

Der Inhalt der ersten Vorlage *E* besteht aus einem etwa 42procentigen Aldehyd, die Flaschen *F* und *F*<sub>1</sub> enthalten schwächere Aldehydlösungen.

Man entfernt aus der Aldehydlösung den Methylalkohol durch Destillation und bringt die Lösung durch Verdünnen mit Wasser (schwache Lösungen durch Abdestilliren des Wassers) auf die gewünschte Konzentration.

Der Vorgang bei der Darstellung ist folgender:

Die Kupferspirale wird durch Erhitzen im Luftstrom zu Kupferoxyd oxydirt:



Das gebildete Kupferoxyd oxydirt den Methylalkohol zu Formaldehyd und wird dabei selbst zu metallischem Kupfer



reducirt. Das metallische Kupfer verglimmt alsdann im Luftstrom wieder zu Kupferoxyd. So geht der Oxydations- und Reduktionsprocess kontinuierlich weiter und im Grunde ist es der Sauerstoff der Luft, welcher die Oxydation des Methylalkohols bewirkt. Das Kupfer wirkt lediglich als Sauerstoffüberträger.

Im Grossen wird der Formaldehyd in ähnlicher Weise und zwar nach A. Trillat (D. R. P. 55176) wie folgt dargestellt:

Methylalkoholdampf wird durch feine Oeffnungen in ein weites kupfernes, einseitig offenes Rohr geleitet, in welchem sich an einer ausgebauchten Stelle Koks- oder Ziegelstücke befinden. Das andere Ende des kupfernen Rohres steht mit dem zum Auffangen des gebildeten Formaldehyds dienenden Recipienten in Verbindung. An letzterem wirkt eine Saugvorrichtung, so dass eine zur Oxydation des Methylalkohols ausreichende Menge Luft zu dem offenen Ende des Kupferrohres eintritt, während der gebildete Aldehyd in den Recipienten gesaugt wird.

**Eigenschaften.** Das Arzneibuch hat nicht den wasserfreien Formaldehyd,  $\text{CH}_2\text{O}$ , sondern eine wässrige Lösung desselben aufgenommen. Wir werden daher die Eigenschaften beider zu betrachten haben.

a) Wasserfreier Formaldehyd,  $\text{CH}_2\text{O}$ , ist bei gewöhnlicher Temperatur ein stechend riechendes Gas, welches in Wasser löslich ist. Durch Abkühlung mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether wird das Gas zu flüssigem Formaldehyd verdichtet. Dieser bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei  $-21^\circ$  siedet. Sie ist nur bei starker Kälte im flüssigen Zustande zu bewahren. In einer Kältemischung von  $-20^\circ$  verwandelt sie sich in eine feste, weisse Substanz, ein Polymeres des Formaldehyds (Kekulé).

b) Formaldehydlösung. Diejenige des Arzneibuches ist eine wässrige Auflösung des Formaldehydes, welche etwa 35 Gewichtsprocente des wasserfreien Formaldehyds,  $\text{CH}_2\text{O}$ , enthält. Dies ist ungefähr die stärkste Koncen-

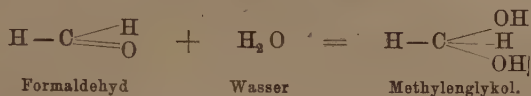


tration, welche Formaldehydlösungen bei gewöhnlicher Temperatur haben können.

Sie ist eine klare, farblose, in Folge Verflüchtigung von gasförmigem Formaldehyd stechend riechende, wässrige Flüssigkeit. Dem Gehalt von etwa 35 Proc. Formaldehyd entspricht bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 1,079 bis 1,081. Die reine Formaldehydlösung ist gegen Lackmus neutral, in der Regel aber reagirt das Handelspräparat in Folge eines geringen Gehaltes an Ameisensäure schwach sauer. Die Bildung der Ameisensäure erfolgt durch Einwirkung des Luftsauerstoffes auf den Formaldehyd. Mit Wasser und mit Weingeist lässt sich die Formaldehydlösung in jedem Verhältnisse mischen nicht aber mit Aether.

In chemischer Hinsicht zeigt die Formaldehydlösung alle typischen Eigenschaften eines Aldehydes (vergl. S. 499).

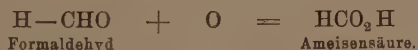
1. Additionsvermögen. Formaldehyd addirt Wasser unter Bildung von Methylenglykol



Das Methylenglykol (Hydrat des Formaldehydes) ist wahrscheinlich in der wässrigen Formaldehydlösung enthalten.

2. Polymerisationsvermögen. Formaldehyd hat die Neigung, sein Molekül zu vervielfachen. Dampft man die wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein, so entweicht ein Theil des Formaldehyds zusammen mit den Wasserdämpfen, im Rückstand verbleibt eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, Paraformaldehyd oder Trioxymethylen,  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ . Der Formaldehyd hat demnach sein Molekül verdreifacht. Erhitzt man den Paraformaldehyd für sich oder mit Wasser auf 180–200°, so geht er wieder in gewöhnlichen Formaldehyd über:  $(\text{CH}_2\text{O})_3 = 3 \text{CH}_2\text{O}$ .

3. Reduktionsfähigkeit. Alle Aldehyde haben die Neigung, Sauerstoff aufzunehmen und in die zugehörigen Säuren überzugehen. Sie wirken daher als Reduktionsmittel. Der Formaldehyd geht, indem er Sauerstoff aufnimmt, in Ameisensäure über:



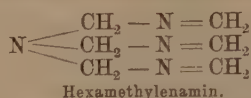
Löst man 0,1–0,2 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser, fügt 1–2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit, sowie 2–3 Tropfen Formaldehydlösung hinzu und mischt, ohne stark zu schütteln, so bleibt die Flüssigkeit zunächst unverändert. Allmählich aber scheidet sich ein glänzender Silberbelag an der Glaswandung ab (Aldehyd-Silberspiegel).

Fügt man zu 5 ccm Fehling'scher Lösung 5 Tropfen Formaldehydlösung, so tritt zunächst keine Veränderung ein; beim Erwärmen jedoch oder nach längerem Stehen erfolgt Abscheidung von metallischem Kupfer. — In ähnlicher Weise werden Goldsalze reducirt.

Die Verbindungsfähigkeit des Formaldehydes zeigt sich auch dem Ammoniak gegenüber. Macht man 5 ccm Formaldehydlösung mit Ammoniak stark alkalisch, so erwärmt sich das Gemisch freiwillig ziemlich erheblich. Dampft man die Flüssigkeit ein, so scheiden sich farblose Krystallmassen ab. Formaldehyd und Ammoniak haben sich zu einer neuen Base, zu Hexamethylenamin (oder Hexamethylentetramin),  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , nach folgender Gleichung verbunden:



Die Konstitution dieser Base wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Das Hexamethylenamin ist in Wasser sehr leicht löslich, sublimirt beim Erhitzen in hübschen Krystallen und ist eine einsäurige Base. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es wieder in Formaldehyd und Ammoniak.

Von anderen Reaktionen des Formaldehyds seien noch folgende erwähnt:

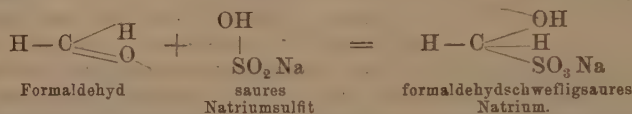
1. Beim Erwärmen mit mässig verdünnter Natronlauge wird er in Methylalkohol und Ameisensäure gespalten:



2. Kalkmilch führt ihn bei gewöhnlicher Temperatur in zuckerartige Verbindungen, sog. „Formose“ über, in denen vorwiegend  $\alpha$ -Akrose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Löw, E. Fischer), enthalten ist.

3. Mit Hydroxylamin verbindet er sich zu einem polymeren Formoxim,  $(\text{CH}_2 = \text{N} - \text{OH})_n$ .

4. Mit sauren schwefligsauren Salzen geht er krystallisirende Verbindungen ein; z. B. vereinigt er sich mit saurem Natriumsulfit zu formaldehydschwefligsaurem Natrium:



5. Mit Anilinwasser giebt er in verdünnten Lösungen eine Trübung, in konzentrirten einen Niederschlag eines krystallisirenden Kondensationsproduktes.

Volumgewicht wässriger Formalinlösungen bei 18,5° C.  
nach H. Lüttke.

Volum-Proc.	Volum-Gewicht	Volum-Proc.	Volum-Gewicht	Volum-Proc.	Volum-Gewicht	Volum-Proc.	Volum-Gewicht
1	1,002	11	1,027	21	1,052	31	1,076
2	1,004	12	1,029	22	1,055	32	1,077
3	1,007	13	1,031	23	1,058	33	1,078
4	1,008	14	1,033	24	1,061	34	1,079
5	1,015	15	1,036	25	1,064	35	1,081
6	1,017	16	1,039	26	1,067	36	1,082
7	1,019	17	1,041	27	1,069	37	1,083
8	1,020	18	1,043	28	1,071	38	1,085
9	1,023	19	1,045	29	1,073	39	1,086
10	1,025	20	1,049	30	1,075	40	1,087

Der Formaldehyd wird von einigen Physiologen als das erste Assimilationsprodukt der Pflanzen angesehen, aus welchem die complicirteren Kohlenstoffverbindungen des Pflanzenkörpers sich bilden. So nimmt man z. B. an, dass die Kohlehydrate durch Polymerisation des Formaldehydes entstehen:



Eine Stütze hat diese Hypothese in der Ueberführung des Formaldehydes in Formose ( $\alpha$ -Akrose) durch Löw gefunden.

**Prüfung.** Die Identität des Formaldehydes ergibt sich aus dem eigenartigen, stechenden Geruche, aus dem Verhalten gegen ammoniakalische Silber-

nitratlösung und Fehling'sche Lösung, ferner aus dem Hinterbleiben von festem Paraformaldehyd beim Verdampfen. Die Reinheit würde in folgender Weise zu ermitteln sein:

1) Die Formaldehydlösung sei gegen Lackmus neutral oder röthe blaues Lackmuspapier nur schwach. Es sind also geringe Mengen Ameisensäure zugelassen. Handelt es sich darum, die Menge der letzteren festzustellen; so schüttelt man eine gewogene Menge Formaldehydlösung mit reinem Calciumkarbonat, filtrirt ab und bestimmt im Filtrat das Calcium als Calciumoxyd. 1 g Calciumoxyd entspricht = 1,64 g wasserfreier Ameisensäure,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ .

2) 5 ccm Formaldehyd werden in einem Platinschälchen verdampft. Man erhitzt schliesslich, bis das zurückbleibende Paraformaldehyd verbrennt. Es darf kein wägbarer Rückstand hinterbleiben. Derselbe würde aus mineralischen Verunreinigungen bestehen.

3) Man bereite sich eine Mischung von 6 ccm Formaldehydlösung und 24 ccm Wasser. Von dieser Lösung werden je 10 ccm nachfolgenden Prüfungen unterworfen:

a) Silbernitrat bringe darin keine Veränderung hervor. Eine weisse Opaleszenz oder Trübung oder ein weisser Niederschlag würde Chlor anzeigen. Man beachte, dass unter diesen Umständen Silbernitrat und Formaldehyd auf einander nicht einwirken, dass dagegen bei Gegenwart von freiem Ammoniak Reduktion erfolgt.

b) Baryumnitrat bringe auch nach einigen Stunden keine Trübung hervor, anderenfalls ist Schwefelsäure zugegen. Diese kann dadurch in das Präparat gelangt sein, dass es durch Erhitzen von festem Paraformaldehyd mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen wurde.

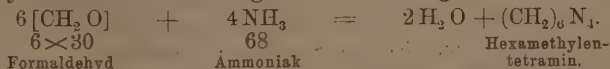
c) Schwefelwasserstoffwasser bringe weder dunkle Färbung noch Fällung hervor. Hier kommt besonders Kupfer als Verunreinigung in Betracht, welches leicht hineingelangen kann, wenn bei der Herstellung kupferne Spiralen benutzt werden. Kupferhaltige Präparate geben beim Uebersättigen mit Ammoniak Blaufärbung.

4) 1 ccm Formaldehydlösung werde mit 1 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt: Die Mischung darf nicht mehr sauer sein, also blaues Lackmuspapier nicht mehr röthen. Nimmt man das Volumen eines Tropfens Normal-Kalilauge zu 0,05 ccm (1 ccm = 20 Tropfen) an, so würde dadurch ein Höchstgehalt von 0,0023 g wasserfreier Ameisensäure in 1 ccm Formaldehydlösung zugelassen sein.

Die Gehaltsbestimmung.

Man stellt die Formaldehydlösung genau auf  $15^\circ \text{C}$ . ein, misst mit Hilfe einer Pipette oder Bürette 5 ccm ab und bringt diese in ein mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Glas von etwa 120 ccm Inhalt. Alsdann giebt man 20 ccm Wasser, sowie 10 ccm Ammoniakflüssigkeit zu, welche genau 10 Proc.  $\text{NH}_3$  enthält (genau abgemessen und vorher gleichfalls auf die Temperatur von  $15^\circ \text{C}$ . gebracht), verschliesst das Gefäss mit dem Stopfen, mischt den Inhalt durch und überlässt das Ganze mindestens eine Stunde lang sich selbst.

Während dieser Zeit verbindet sich der Formaldehyd mit dem Ammoniak zu Hexamethylentetramin nach folgender Gleichung:



Die vorher zugesetzten 10 ccm Ammoniakflüssigkeit stellen aber nicht genau die Menge Ammoniak dar, welche zur Ueberführung des Formaldehydes in Hexamethylentetramin erforderlich ist, sondern es ist mit ihnen Ammoniak in einem nicht unerheblichen Ueberschuss zugesetzt worden, weil nur unter dieser Bedingung die völlige Umsetzung des Formaldehydes innerhalb einer Stunde gewährleistet ist.

Nach Verlauf von einer Stunde ist das Formaldehyd völlig verschwunden, d. h. mit einem Theile des Ammoniaks zu Hexamethylentetramin verbunden.



Die Flüssigkeit besteht also aus einer wässrigen Auflösung von Hexamethylentetramin und freiem Ammoniak. Bestimmt man nunmehr die Menge des noch vorhandenen freien Ammoniaks, so erfährt man dadurch zugleich, wie viel Ammoniak von dem Formaldehyd gebunden wurde und kann nach obiger Gleichung berechnen, wie viel Formaldehyd vorher vorhanden gewesen sein muss. — Die Bestimmung des freien Ammoniaks erfolgt durch Titration. Hierbei ist nun zu beachten, dass das in der Flüssigkeit neben dem freien Ammoniak vorhandene Hexamethylentetramin ebenfalls eine (einsäurige) Base ist. Dasselbe würde bei der späteren Berechnung mit in Rechnung zu stellen sein, wenn man als Indikator Methylorange oder Congo anwendet. Benutzt man jedoch, wie das Arzneibuch vorschreibt, als Indikator Rosolsäure, so braucht man auf das in Lösung vorhandene Hexamethylentetramin keine Rücksicht zu nehmen, denn Hexamethylentetramin reagiert gegen Rosolsäure so gut wie gar nicht alkalisch, und aus diesem Grunde lässt sich auch die an Hexamethylentetramin gebundene Salzsäure ebenso titrieren, als ob sie in freiem Zustande vorhanden wäre. Ähnliche Verhältnisse finden wir z. B. bei den Salzen des Aluminiums und des Atropins wieder. An Stelle von Rosolsäure lässt sich auch Lackmuskintur benutzen.

Das Arzneibuch lässt nun die Bestimmung wie folgt zu Ende führen:

Zu der nach einstündigem Stehen erhaltenen Flüssigkeit werden 20 ccm Normal-Salzsäure gegeben. Hierdurch wird alles freie Ammoniak neutralisiert und die Lösung enthält nunmehr einen Ueberschuss von Salzsäure. Diesen bestimmt man dadurch, dass man 5–10 Tropfen Rosolsäure hinzugibt und — indem man das Gefäß auf eine weisse Unterlage stellt — so lange Normal-Kalilauge zufließen lässt, bis die gelbliche Färbung der Lösung in Rosa übergegangen ist. Hierzu sollen mindestens 4 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein.

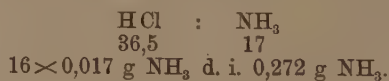
Für die praktische Ausführung der Titrierung ist Folgendes zu beachten: Giebt man einige Tropfen Rosolsäure zu destilliertem Wasser, so wird dieses gelblich gefärbt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit Säure, so bleibt die gelbliche Färbung unverändert. Lässt man zu der sauren Flüssigkeit nunmehr Kalilauge (oder ein anderes Alkali) zufließen, so bleibt die gelbliche Färbung bestehen, so lange die Flüssigkeit sauer oder neutral ist. Ein kleiner Ueberschuss von Alkali aber führt die gelbliche Färbung in Rosa über.

Der Farbenumschlag von Gelb zu Rosa ist kein sehr scharfer, sondern geht durch ein gelbrothes Stadium hindurch. Aus diesem Grunde muss man den Umschlag durch einige blinde Versuche studiren, ferner sich darauf einüben, stets das gleiche Rosa als Endpunkt der Reaktion festzuhalten. Endlich ist es auch nothwendig, eine angemessene Menge des Indikators zuzufügen, nicht zu viel, aber auch nicht zu wenig.

Berechnung. Es wurden angewendet 5 ccm (= 5,4 g) Formaldehyd und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (= 9,6 g Ammoniakflüssigkeit oder 0,96 g  $\text{NH}_3$ ).

Der Ueberschuss von Ammoniak wurde durch 20 ccm Normal-Salzsäure weggenommen und der nunmehr vorhandene Ueberschuss von Salzsäure nach den Angaben des Arzneibuches mit 4 ccm Kalilauge neutralisirt. Wir können daher der Einfachheit halber für diese 4 ccm Normalkalilauge direkt 4 ccm Normal-Salzsäure in Abzug bringen und annehmen, wir hätten zur Bindung des freien Ammoniaks 16 ccm Normal-Salzsäure verbraucht.

16 ccm Normal-Salzsäure sättigen nach der Gleichung.



Angewendet wurden 0,96 g  $\text{NH}_3$  (s. oben). Es sind also zur Bindung des Formaldehydes verbraucht worden 0,960–0,272 g d. i. 0,688 g  $\text{NH}_3$ .

Wir berechnen nunmehr, welcher Menge Formaldehyd dieses verbrauchte Ammoniak entspricht:

$$\frac{4 \text{ NH}_3}{68} : \frac{6 [\text{CH}_2 \text{O}]}{180} = \frac{0,688 \text{ g}}{x} \quad x = 1,820 \text{ g}$$

und finden 1,820 g Formaldehyd. Da diese Menge in 5,4 g Formaldehydlösung enthalten ist, so berechnet sich nach der Gleichung

$$5,4 : 1,820 = 100 : x \quad x = 33,7$$

der Gehalt dieser Lösung an Formaldehyd,  $\text{CH}_2\text{O}$ , zu **33,7 Proc.**

Die vorgeschriebenen Verhältnisse sind nicht besonders glücklich gewählt. Es wird nicht ganz leicht sein, immer genau 10 ccm Ammoniak abzumessen und es ist fraglich, ob dieses immer auch genau 10 Proc.  $\text{NH}_3$  enthalten wird. Auch giebt eine so konzentrierte Ammoniakflüssigkeit leicht Ammoniak ab. Es ist vorzuziehen, an Stelle der vorgeschriebenen Ammoniakflüssigkeit 58,8 ccm Normal-Ammoniak anzuwenden. Man muss alsdann aber ein Glas von 150 bis 180 ccm Fassungsraum benutzen und die Mischung 2—3 Stunden stehen lassen. Vergl. auch M. Klar, Pharm. Ztg. 1895. Nr. 53.

**Aufbewahrung.** Die Besorgniss, dass Formaldehyd durch den Einfluss des Luftsauerstoffes leicht in Ameisensäure übergehen könne, hat sich nach neueren Untersuchungen als grundlos erwiesen. Da indessen das Licht diesen Oxydationsprocess beschleunigt, so ist Lichtschutz für das Präparat verlangt. Mit Rücksicht auf ihre starke Wirkung ist die Formaldehydlösung vorsichtig aufzubewahren. Da die Formaldehydlösung ziemlich starke Dampftension besitzt, so bewahre man sie an einem Orte mittlerer Temperatur und in gut verschlossenen Gefässen auf. Die weissen Krusten, welche sich zwischen Stopfen und Hals bilden, sind Paraformaldehyd, welcher in Folge Verdunstung von Wasser hinterbleibt. Bei starker Abkühlung der Lösung scheiden sich aus derselben weisse Flocken aus, die gleichfalls aus polymeren Modificationen bestehen.

Man hüte sich, stark an Formaldehydlösung zu riechen, da Formaldehyddampf die Schleimhäute heftig reizt.

**Anwendung.** Formaldehyd ist, wie von Löw nachgewiesen wurde, ein mächtiges Protoplasmagift, welches besonders auf niedere Organismen einwirkt. Auf Grund dieser Erkenntniss wird es zur Zeit als relativ ungiftiges Antiseptikum empfohlen. Nach Stahl tödtet es in einer Verdünnung<sup>1)</sup> von 1:20000 Milzbrandbacillen und in einer Verdünnung von 1:1000 Milzbrandsporen nach einstündiger Einwirkung. Es wird daher als Antiseptikum empfohlen: zum Reinigen und Aufbewahren der Schwämme, zum Reinigen der Hände und Instrumente (Formaldehyd, solut. 1.0, Aqua 100.0). — Lässt man Formaldehydlösung im geschlossenen Raum ohne Anwendung von Wärme verdampfen und die Dämpfe auf Verbandstoffe (Watte etc.) einwirken, so schlägt sich in diesen Paraformaldehyd nieder und macht sie aseptisch und steril. Auch zur Konservirung anatomischer und mikroskopischer Objekte wird Formaldehyd angewendet. Ferner ist es auch zur Haltbarmachung von Nahrungsmitteln vorgeschlagen worden, doch hat kürzlich der oberste Sanitätsrath in Wien diese Verwendung vorläufig als unzulässig erklärt. Durch Ammoniak wird die desinficirende Wirkung aufgehoben!

Merkwürdig ist die örtliche Wirkung des Formaldehyds. Bringt man dieses auf die thierische Haut, so wirkt es auf diese lederbildend. Die Haut wird hart, undurchdringlich und zum Absterben gebracht. Möglicherweise wird sich auch diese Eigenschaft therapeutisch (z. B. gegen Warzen und andere Neubildungen, verwerthen lassen. Nach Jablin-Gonnet benutzt man zur Konservirung von Bier und Wein pro Liter 0,0005—0,001 g, für eingekochte Früchte pro Kilo 0,1 g Formaldehyd,  $\text{CH}_2\text{O}$ .

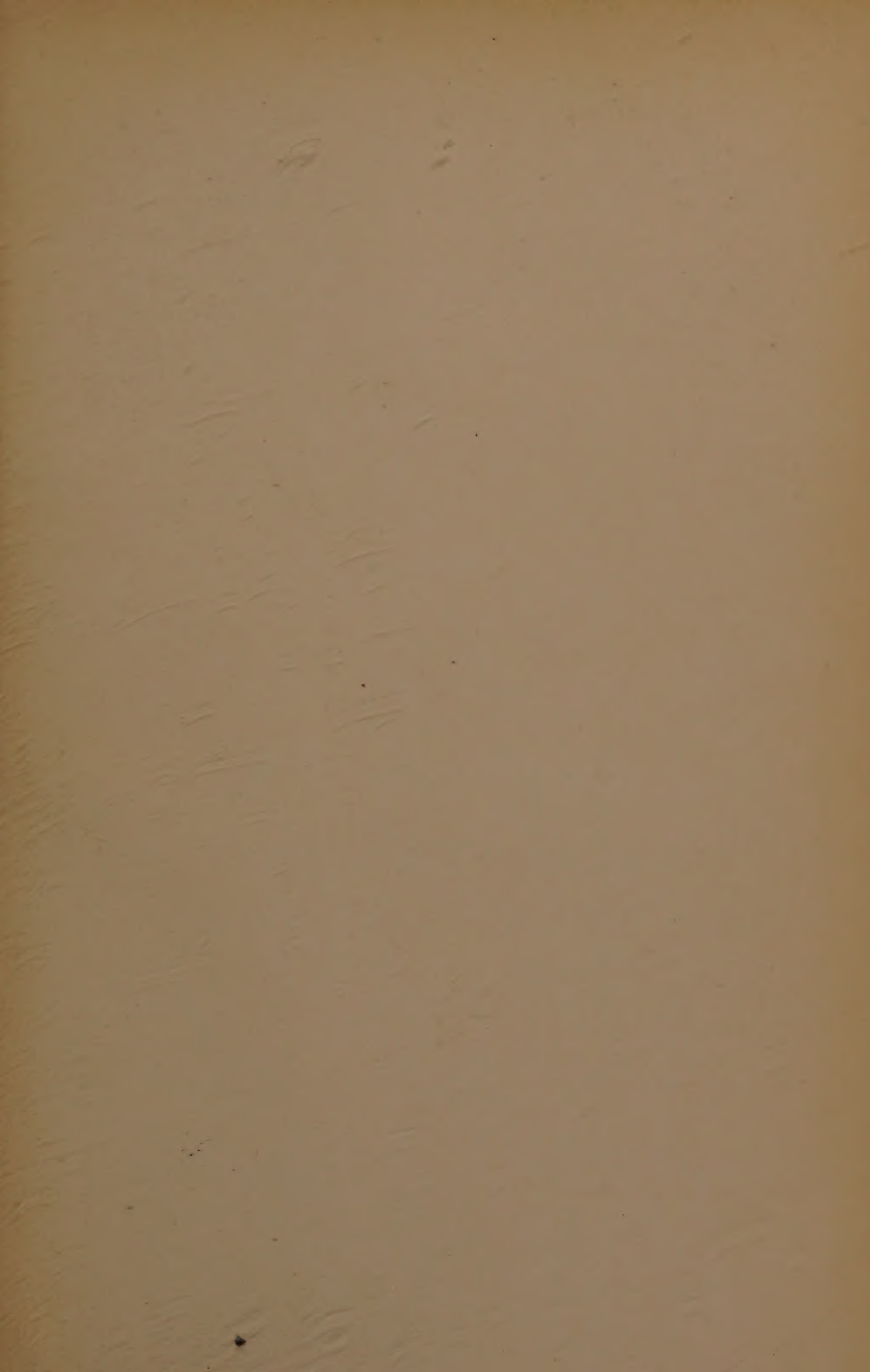
Tollens hat eine Art Räucherlampe konstruirt, mit deren Hilfe man Formaldehyddämpfe durch Verbrennen von Methylalkohol in einfacher Weise erzeugen kann.

**Formalith.** Hierunter ist Kieselguhr zu verstehen, welcher eine bestimmte Menge Formaldehyd aufgesaugt enthält. Dieses Präparat dient besonders zur Imprägnirung der Verbandstoffe.

<sup>1)</sup> Die hier gemachte Angabe bezieht sich auf die wasserfrei gedachte Verbindung  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.







22.G.218.  
Kommentar zum Arzneibuch für da1895  
Countway Library BES5113



3 2044 045 983 087



22.G.218.  
Kommentar zum Arzneibuch für da1895  
Countway Library BES5113



3 2044 045 983 087